

Aufbau einer Velocity–Map Ion–Imaging Apparatur und Messungen zur Photodissoziation von Nitrosobenzol und t–Butylnitrit

Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.) der Fakultät IV
– Chemie und Pharmazie –
der Universität Regensburg

vorgelegt von
Thorsten Obernhuber
aus Passau

Regensburg 2003

Diese Arbeit wurde angeleitet von: Prof. Dr. B. Dick

Promotionsgesuch eingereicht am: 05.12.2003

Prüfungsausschuß:	Prof. Dr. H. Krienke
	Prof. Dr. B. Dick
	PD Dr. A. Slenczka
	Prof. Dr. H. Brunner

Für Sandra und meine Eltern

Danksagungen

An erster Stelle danke ich Herrn Prof. Dr. Bernhard Dick für die Betreuung des Dissertationsprojektes und die zahlreichen wissenschaftlichen Diskussionen und Anregungen, die sehr zum Fortgang meiner Arbeit beigetragen haben.

Herrn PD Dr. Alkwin Slenczka möchte ich für seine Hilfsbereitschaft und seine wichtigen Ratschläge beim Aufbau der Ion-Imaging Apparatur danken.

Bei Herrn Dr. Uwe Kensy bedanke ich mich für seine große Unterstützung beim Aufbau der Apparatur und seine zahlreichen Auskünfte bei technischen Fragen.

Herrn Franz Weingart aus der Feinmechanik- und Herrn Johannes Steinberger aus der Elektronikwerkstatt danke ich für die schnelle Ausführung aller Aufträge.

Meinen Zimmerkollegen Dr. Reinhold Seiler und Rudolf Lehnig danke ich für die stets freundschaftliche Arbeitsatmosphäre.

Bei allen weiteren Mitgliedern des Arbeitskreises möchte ich mich für ihre Hilfsbereitschaft sowie für das angenehme Arbeitsklima bedanken:

Gabriele Alder, Ulrike Berg, Dr. Stephan Bäurle, Walter Finkenzeller, Dr. Gerhard Herzog, Huimin Guo, Birte Höing, Tilman Kottke, Cornelius Kratzer, Martina Müller, Tanja Schaffer, Sang-Hun Song, Prof. Dr. Hartmut Yersin.

Ich danke dem Fonds der chemischen Industrie für ein Doktoranden-Stipendium.

Besonderer Dank gilt nicht zuletzt meiner Familie und meiner Freundin Sandra für die Unterstützung während meines gesamten Studiums.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Photodissoziation chemischer Verbindungen	5
2.1	Dissoziationsmechanismen	5
2.2	Energie- und Impulserhaltung	8
2.3	Vektor-Korrelationen	9
2.3.1	$E-\mu-v$ -Korrelation	9
2.3.2	Weitere Vektorkorrelationen	13
3	Grundlagen der Velocity-Map Ion-Imaging Methode	16
3.1	Kühlung von Molekülen im Düsenstrahl	17
3.2	Messprinzip der Velocity-Map Ion-Imaging Technik	21
3.3	REMPI-Spektroskopie der Fragmente	26
4	Analyse der Messdaten	28
4.1	Abel-Inversion	28
4.1.1	Matrix-Methode	30
4.1.2	Fourier-Hankel Verfahren	32
4.1.3	Abel-Inversion einer Gauß-Verteilung	33
4.2	Geschwindigkeits- und Winkelverteilung der Fragmente	34
4.3	Zuordnung der REMPI-Spektren von NO	36
5	Konstruktion der Ion-Imaging Apparatur und Datenerfassung	41
5.1	Aufbau der Apparatur	41
5.1.1	Vakuumkammern und Gaszufuhr	41
5.1.2	Elektrodensatz	44
5.1.3	Detektionssystem	45

5.1.4	Lasersystem und optischer Aufbau	47
5.2	Datenerfassung	49
5.2.1	Aufnahme von Ion Images	49
5.2.2	Aufnahme von 1+1 REMPI Spektren	51
6	Charakterisierung der Ion-Imaging Apparatur	53
6.1	Computersimulationen mit SimIon 6.0	53
6.1.1	Bestimmung der Flugzeiten von NO ⁺ Ionen	54
6.1.2	Velocity-Mapping	56
6.1.3	Kalibrierung der Apparatur	59
6.2	Erste Messungen mit kaltem NO	62
6.3	Photolyse von NO ₂	66
6.4	Ion-Counting	70
6.5	Einfluss der Laserintensität auf die Fragmentverteilung	74
7	UV-Photodissoziation von Nitrosobenzol	76
7.1	Photophysik von Nitrosobenzol	76
7.2	Ion-Imaging der NO Fragmente	80
7.2.1	Durchführung der Ion-Imaging Experimente	80
7.2.2	Ergebnisse und Diskussion	83
8	Photodissoziation von t-Butylnitrit im S₂ Zustand	93
8.1	Photophysik von t-Butylnitrit	93
8.2	Ion-Imaging der NO Fragmente	101
8.2.1	Durchführung der Ion-Imaging Experimente	101
8.2.2	Ergebnisse und Diskussion	102
9	Zusammenfassung	118
A	Konstruktionspläne	121
	Literaturverzeichnis	125

1 Einleitung

Ein wichtiger Bereich der physikalischen Chemie beschäftigt sich mit der Dynamik chemischer Reaktionen. Einer der Forschungsschwerpunkte liegt auf der Analyse von Photodissoziationsreaktionen, d.h. von Prozessen bei denen ein Molekül nach Anregung mit elektromagnetischer Strahlung geeigneter Wellenlänge in zwei Fragmente zerfällt. Dieser Reaktionstyp spielt vor allem in der Chemie der Atmosphäre und bei vielen biochemischen Vorgängen eine große Rolle. Der Mechanismus einer Photodissoziationsreaktion hängt unter anderem vom angeregten elektronischen Übergang, also von der Wellenlänge des Anregungslichtes ab. Aufgrund geringer Absorptionsquerschnitte sind häufig hohe Photonendichten zur Photolyse erforderlich. Im Labor wird als Anregungslichtquelle meistens eine Laser verwendet, da dieser monochromatische Strahlung hoher Intensität erzeugt. Zudem kann die Photolyse einer chemischen Verbindung mit Hilfe eines gepulsten Lasers zeitlich sehr exakt gestartet werden, da der Zeitnullpunkt durch das Einschalten der Lichtquelle und die Dauer des Lichtpulses festgelegt wird. Die maximale Genauigkeit liegt im Femto-Sekunden Bereich. Dies ist ein großer Vorteil gegenüber der Analyse anderer Reaktionstypen, bei denen es häufig schwierig ist den Startpunkt der Reaktion, z.B. nach thermischer Aktivierung, genau zu ermitteln.

Die skalaren und vektoriellen Eigenschaften von Photolysereaktionen werden mit verschiedenen experimentellen Techniken untersucht. Die Verteilung der Überschussenergie auf die Rotations-, Schwingungs- und elektronischen Freiheitsgrade der Fragmente kann durch dispersive Fluoreszenz, durch resonante Mehrphotonen-Ionisation (REMPI) oder durch Fluoreszenz-Anregungs-Spektroskopie (FAS) bestimmt werden. Die Analyse der Doppler-Profile erlaubt Rückschlüsse auf die winkelabhängige Geschwindigkeitsverteilung der Fragmente. Diese kann alternativ aus winkelaufgelösten Flugzeit-Massenspektren der Produkte gewonnen werden. Aus Fluoreszenz-Anregungs-Messungen mit paralleler oder senkrechter Orientierung der Polarisation von Photolyse- und Abfragelaser kann ein eventuell vorhandenes Alignment des Drehimpulsvektors der

Fragmente quantifiziert werden. Sind alle diese Größen bekannt, lassen sich detaillierte Aussagen über den Dissoziationsmechanismus der analysierten Verbindung treffen. Oben genannte Methoden eignen sich aufgrund experimenteller Probleme sowie Schwierigkeiten bei der Datenauswertung nur bedingt zur gleichzeitigen Bestimmung vektorieller und skalarer Größen. Ein Beispiel ist die Auswertung der Doppler-Profile der Photolysefragmente. Für geeignete Messgeometrien kann aus einem Dip im Doppler-Profil auf eine anisotrope Winkelverteilung geschlossen werden. Dieser Dip ist bei sehr breiten Geschwindigkeitsverteilungen nur wenig oder gar nicht sichtbar [72]. Die Interpretation der Ergebnisse wird dadurch erschwert. Zudem müssen die Doppler-Profile zur Bestimmung der Geschwindigkeitsverteilung mit der Laserlinienbreite entfaltet werden. Da Dopplerbreite und Laserlinienbreite häufig in derselben Größenordnung liegen, kann diese Entfaltung bei ungenauer Abschätzung der Laserlinienbreite zu großen Fehlern der berechneten Geschwindigkeiten führen. Alternativ lässt sich die winkelabhängige Geschwindigkeitsverteilung aus Flugzeit–Massenspektren ermitteln. Zur Bestimmung der gesamten Verteilung müssen dazu viele Einzelmessungen bei unterschiedlichen Detektionswinkeln durchgeführt werden. Die Apparatur muss über lange Zeit sehr stabil sein, damit man Messungen bei verschiedenen Winkeln quantitativ miteinander vergleichen kann. Aus der Intensität des Ionensignals und den Flugzeiten kann die Winkel- und Geschwindigkeitsverteilung der detektierten Fragmente berechnet werden. Der experimentelle Aufwand ist bei dieser Methode relativ groß. Im Gegensatz dazu lässt sich die komplette Winkel- und Geschwindigkeitsverteilung der Photofragmente mit Velocity-Map Ion-Imaging in einer einzigen Messung bestimmen. Bei dieser Methode wird mit einem ortsempfindlichen Detektor eine zweidimensionale Projektion der dreidimensionalen Fragmentverteilung aufgenommen. Es werden nur solche Fragmente detektiert, die vorher über einen REMPI Prozess zustandsselektiv ionisiert wurden. Auf diese Weise lassen sich aus dem Ion-Image Zusammenhänge zwischen den skalaren und den vektoriellen Eigenschaften des Dissoziationsprozesses ableiten. Aus dem Ion-Image kann die ursprüngliche dreidimensionale Fragmentverteilung durch Abel-Inversion rekonstruiert werden. Die Ion-Imaging Technik ist somit hervorragend zur Charakterisierung von Photodissoziationsreaktionen geeignet. In den letzten 20 Jahren wurden sehr viele unterschiedliche Photolysereaktionen mit dieser Methode untersucht.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde eine Velocity-Map Ion-Imaging Apparatur aufgebaut und die zur Datenauswertung benötigte Software programmiert. Es han-

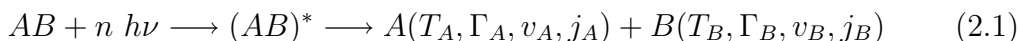
delt sich dabei um einen Algorithmus zur Abel-Inversion und ein Programm zur Berechnung der Geschwindigkeits- und Winkelverteilung aus dem Abel-invertierten Bild. In Kapitel 4 dieser Arbeit wird näher auf die Auswertung der Ion-Images eingegangen, der Gesamtaufbau und die einzelnen Komponenten der Apparatur werden in Kapitel 5 ausführlich beschrieben. Die erste Charakterisierung sowie die Kalibrierung der Apparatur erfolgte, wie in Kapitel 6 dargestellt wird, anhand von Simulationen mit der Software SimIon 6.0 [77]. Der experimentelle Teil dieser Arbeit beschäftigt sich mit der Photolyse verschiedener Verbindungen, bei deren Dissoziation NO Radikale gebildet werden. Um Aussagen über die Funktions- und Leistungsfähigkeit der Apparatur machen zu können, wurde zunächst die Photolyse von NO_2 bei 360 nm untersucht. NO_2 dissoziiert nach Anregung mit Wellenlängen kleiner als 398 nm in ein NO Radikal und ein Sauerstoffatom. Diese Reaktion ist sehr gut zur Charakterisierung der Apparatur geeignet, da die Geschwindigkeits- und Winkelverteilung der NO Fragmente, sowie der Dissoziationsmechanismus der Photolyse bereits aus früheren Publikationen bekannt sind. Insbesondere existieren ältere Ion-Imaging Messungen, in denen eine stark anisotrope Verteilung der NO Fragmente gefunden wurde [80]. In Kapitel 7 und 8 wird auf die Photodissoziation von Nitrosobenzol und t-Butylnitrit im S_2 Zustand eingegangen. Beide Reaktionen führen zur Bildung von NO Radikalen, folgen aber aufgrund des unterschiedlichen Aufbaus der aromatischen Nitrosoverbindung und des aliphatischen Nitrits unterschiedlichen Dissoziationsmechanismen. Früheren Arbeiten zufolge findet man bei der S_2 Dissoziation von Nitrosobenzol eine statistische Besetzung der Rotations- und Schwingungsniveaus des NO Fragments [49]. Dies ist charakteristisch für einen indirekten und langsamen Dissoziationsprozess, bei dem die Überschussenergie vor der Dissoziation auf die verschiedenen Freiheitsgrade des Nitrosobenzols umverteilt wird. Bei der Dissoziation von aliphatischen Nitriten im S_2 Zustand wurde hingegen eine nicht-statistische Besetzungsverteilung beobachtet [76], die für einen schnellen, direkten Dissoziationsmechanismus auf einer repulsiven Potentialfläche spricht. Im Einklang mit einer indirekten Dissoziation wurde bei früheren Fluoreszenz-Anregungs-Messungen in unserem Arbeitskreis für die S_2 bzw. S_3 Photolyse von Nitrosobenzol eine isotrope Verteilung der NO Fragmente gefunden [72]. Dies steht im Gegensatz zu den Ergebnissen von Huang et al., die bei winkelabhängigen Experimenten im Flugzeit-Massenspektrometer eine stark anisotrope Fragmentverteilung beobachteten [41]. In dieser Arbeit wurden Ion-Imaging Messungen zur endgültigen Klärung dieses Widerspruchs durchgeführt.

In früheren Fluoreszenz-Anregungs-Experimenten wurde außerdem eine Verbreiterung der Doppler-Profile mit zunehmender Rotationsquantenzahl der NO Fragmente beobachtet [72]. Dies deutet auf eine Korrelation zwischen Rotations- und Translationsenergie der gebildeten NO Radikale hin. Die Verbreiterung der Doppler-Profile könnte jedoch auch durch die mit steigender Rotationsquantenzahl j'' zunehmende Λ -Doublet Aufspaltung verursacht werden. Eine eindeutige Aussage bezüglich der Fragmentgeschwindigkeiten ist deshalb erst aufgrund der durchgeführten Ion-Imaging Messungen möglich.

Die Photolyse von t-Butylnitrit im S_2 Zustand wurde in dieser Arbeit erstmals mit der Ion-Imaging Technik untersucht. Aus früheren Publikationen ist bekannt, dass t-Butylnitrit im Überschall-Düsenstrahl sehr stark zur Bildung von Van-der-Waals Clustern neigt [45]. Die Dissoziation dieser Aggregate nach Anregung in den S_1 Zustand führte zu komplett anderen Fragmentverteilungen als die Dissoziation der Monomere. Aus diesem Grund sollten entsprechende Ion-Images sowohl für die Cluster-, als auch für die Monomer-Photolyse im S_2 Zustand aufgenommen und verglichen werden. Durch zustandsselektive Detektion der NO Fragmente kann auf Korrelationen zwischen ihrer inneren Energie und ihrer Geschwindigkeits- und Winkelverteilung geschlossen werden. Dies ermöglicht einen tieferen Einblick in den vorliegenden Dissoziationsmechanismus.

2 Photodissoziation chemischer Verbindungen

Moleküle werden durch Absorption von elektromagnetischer Strahlung in angeregte Zustände überführt. Je nach Wellenlänge finden Übergänge in höhere Rotations-, Schwingungs- oder elektronische Niveaus statt. Ein angeregtes Molekül kann die aufgenommene Energie auf verschiedene Weise wieder abgeben. Es kann beispielsweise ein Photon emittieren (Fluoreszenz bzw. Phosphoreszenz) oder durch Stöße mit benachbarten Molekülen strahlungslos in den Grundzustand relaxieren. Ist die Anregungsenergie größer als die Dissoziationsenergie der schwächsten Bindung, kann dies zur Photodissoziation des Moleküls führen. Die Verbindung zerfällt nach Absorption von n Photonen in zwei Fragmente. Für eine Molekül AB , bestehend aus 2 ein- oder mehratomigen Fragmenten A und B , kann dieser Prozess wie folgt formuliert werden:



Das angeregte Molekül $(AB)^*$ zerfällt in die Produkte A und B , wobei die überschüssige Anregungsenergie (=Exzessenergie) zwischen Translation T , Rotation j , Vibration v und elektronischer Energie Γ der Fragmente aufgeteilt wird. Die einzelnen Anteile hängen stark vom Dissoziationsmechanismus, also beispielsweise von der Geometrie des angeregten Zustands oder der Topologie der angeregten Potentialfläche ab. Der folgende Abschnitt gibt eine Übersicht über mögliche Dissoziationsmechanismen, wobei sich die Darstellung an den Angaben in [39, 74] orientiert.

2.1 Dissoziationsmechanismen

Die verschiedenen Dissoziationsmechanismen eines Moleküls AB lassen sich anhand unterschiedlicher Potentialschemata erläutern. Ein erster wichtiger Grenzfall ist die in Abbildung 2.1(a) dargestellte direkte Dissoziation. Die Anregung

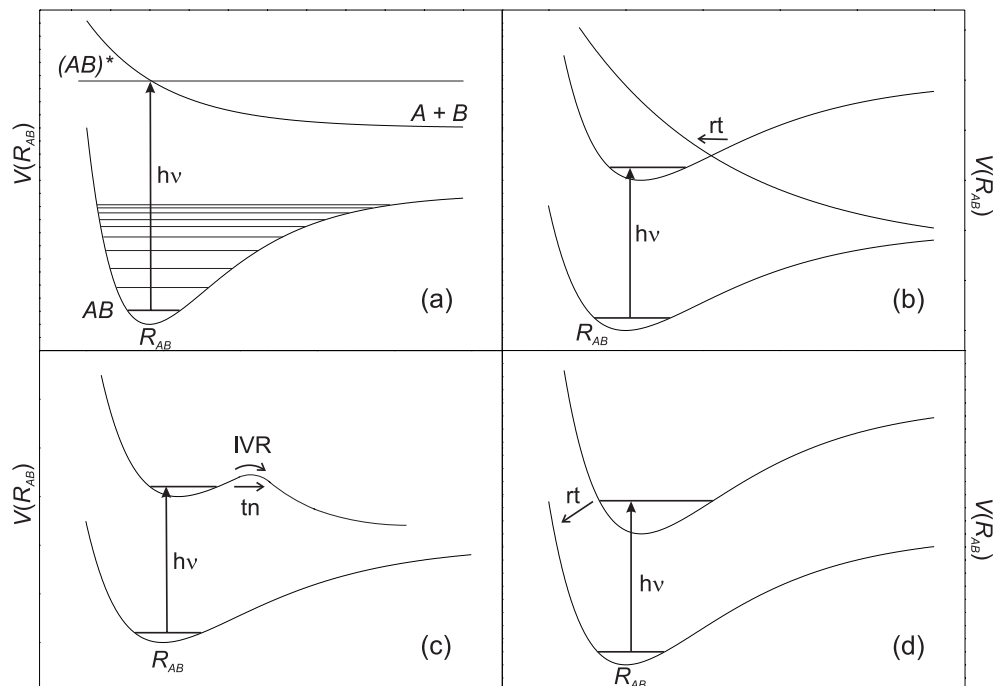


Abb. 2.1: Schematische Darstellung verschiedener Dissoziationsmechanismen anhand von Potentialkurven: (a) Direkte Dissoziation, (b) elektronische Prädissoziation, (c) vibronische Prädissoziation, (d) indirekte Dissoziation nach strahlungsloser Relaxation in den Grundzustand.

erfolgt aus einem bindenden rovibronischen Niveau des elektronischen Grundzustands in eine entlang der Bindungskoorde R_{AB} rein repulsive Potentialfläche. Das Molekül dissoziiert also direkt nach der Anregung, und die Lebensdauer von $(AB)^*$ ist typischerweise kurz gegenüber einer Rotationsperiode. Als Folge beobachtet man bei der Photolyse mit linear polarisiertem Licht meistens eine anisotrope Verteilung der Fragmente und ein Alignment ihres Drehimpulsvektors \mathbf{j} . Zudem wird häufig ein großer Teil der Exzessenergie in kinetische Energie der Produkte konvertiert. Die Besetzung der Rotations- und Schwingungsniveaus der Fragmente hängt stark von der Geometrie des angeregten Zustands und von der Topologie der angeregten Potentialfläche ab. Ein Beispiel für eine direkte Dissoziation ist der Zerfall des H_2O Moleküls nach Anregung in den S_1 Zustand.

Im Gegensatz zur direkten Besetzung eines repulsiven Zustands kann die Dissoziation auch nach Anregung in ein bindendes rovibronisches Niveau auf indirektem Weg erfolgen. Eine Beispiel ist die in Abbildung 2.1(b) dargestell-

te elektronische Prädissociation, die auch als Herzberg Typ I Prädissociation bezeichnet wird. Nach Anregung des Moleküls in einen bindenden elektronischen Zustand erfolgt ein strahlungsloser Übergang (rt) in eine entlang der Bindungskordinate rein repulsive Potentialfläche. Die Verbindung dissoziiert somit nicht aus dem ursprünglich angeregten Zustand. Die Dissoziationsrate hängt von der Kopplung der beiden angeregten Niveaus ab. Ein Beispiel für eine elektronische Prädissociation ist der Zerfall des H_2S Moleküls. Neben der elektronischen Prädissociation beobachtet man die sogenannte vibronische Prädissociation, auch Herzberg Typ II Prädissociation genannt (Abbildung 2.1(c)). Bei dieser ist der elektronisch angeregte Zustand quasi-bindend, d.h. die Dissoziation wird durch eine Barriere in der Potentialfläche blockiert. Der Zerfall des Moleküls kann dennoch auf zwei verschiedene Arten erfolgen. Die erste Möglichkeit ist eine interne Energieumverteilung (IVR=internal vibrational energy redistribution) zwischen den inneren Freiheitsgraden des angeregten Moleküls. Häufig wird die Energie eines Schwingungsquants zum Überwinden der Barriere, also zum Bruch der Bindung eingesetzt. Die Dissoziationsrate hängt von der Effizienz der Energieumverteilung ab. Der Dissoziationsmechanismus wird auch als nicht-adiabatische Prädissociation bezeichnet. Als zweite Möglichkeit kann die Barriere im angeregten Zustand durch den Tunneleffekt (tn) überwunden werden. In diesem Fall wird die Dissoziationsrate durch die Tunnelrate bestimmt, und man bezeichnet den Dissoziationsmechanismus als adiabatische Prädissociation. Beim Bindungsbruch wird kein Schwingungsquant verbraucht. Auf beide Mechanismen wird bei der Photolyse von t-Butylnitrit im S_1 -Zustand in Kapitel 8.1 dieser Arbeit näher eingegangen.

Ein weiterer indirekter Dissoziationsmechanismus ist in Abbildung 2.1(d) dargestellt. Der bindende angeregte Zustand relaxiert, eventuell nach innerer Energieumverteilung, strahlungslos in ein hoch angeregtes Schwingungsniveau des elektronischen Grundzustands. Das Molekül dissoziiert, da dieses Niveau energetisch über der Dissoziationsenergie des Grundzustands liegt. Ein solcher Mechanismus wurde bei der Dissoziation von Nitrosobenzol nach Anregung in den S_n ($n>1$) Zustand beobachtet, worauf in Kapitel 7 näher eingegangen wird. Bei den indirekten Dissoziationsmechanismen ist der Bindungsbruch meistens langsamer als bei der direkten Dissoziation, da zunächst in einen mehr oder weniger stabilen, bindenden Zustand angeregt wird. Die Lebensdauer dieses angeregten Niveaus ist häufig viel größer als eine Rotationsperiode des dissoziierenden Moleküls. Folglich beobachtet man bei Messungen mit linear polari-

siertem Laserlicht häufig isotrope Fragmentverteilungen ohne Alignment, siehe Abschnitt 2.3.1. Die Besetzung der Produktzustände nach innerer Energieumverteilung folgt vorwiegend statistischen Modellen. Die Populationen der Schwingungs- und Rotationsniveaus können durch eine Boltzmann-Verteilung beschrieben werden.

2.2 Energie- und Impulserhaltung

Für die Photodissoziation eines Moleküls AB mit der inneren Energie $E_{int}(AB)$ und der Bindungsenergie D_0 zwischen A und B kann der Energieerhaltungssatz wie folgt formuliert werden:

$$\underbrace{E_{int}(AB) + nh\nu - D_0}_{E_{ex}} = E_{kin}(A) + E_{kin}(B) + E_{int}(A) + E_{int}(B) \quad (2.2)$$

Zur Photolyse werden n Photonen der Frequenz ν eingestrahlt. $E_{kin}(A)$ und $E_{kin}(B)$ sind die kinetischen Energien der beiden Fragmente. Ihre innere Energie wird mit $E_{int}(A)$ bzw. $E_{int}(B)$ bezeichnet und setzt sich aus Beiträgen der Rotationsenergie E_{rot} , der Schwingungsenergie E_{vib} und der elektronischen Energie E_{el} zusammen.

$$E_{int} = E_{rot} + E_{vib} + E_{el} \quad (2.3)$$

Die innere Energie $E_{int}(AB)$ kann bei Messungen im Überschall-Düsenstrahl wegen der starken Abkühlung der Moleküle häufig vernachlässigt werden. Insgesamt wird bei der Photodissoziation die Überschussenergie E_{ex} auf die Freiheitsgrade der Fragmente verteilt. Ist die kinetische Energie eines Fragments aus Ion-Imaging Messungen bekannt, so kann die kinetische Energie des anderen Fragments mit dem Impulserhaltungssatz wie folgt berechnet werden:

$$m_A v_A = m_B v_B \quad (2.4)$$

$$E_{kin}(A) = \frac{m_B}{m_A} \cdot E_{kin}(B) \quad (2.5)$$

m_A ist die Masse von Fragment A , v_A der Betrag seines Geschwindigkeitsvektors \mathbf{v} . Aus Fluoreszenz-Anregungs- oder REMPI-Experimenten lässt sich die Besetzung der rovibronischen Zustände und somit $E_{int}(A)$ bzw. $E_{int}(B)$ bestimmen. Die eventuell nicht bekannte Dissoziationsenergie D_0 kann damit aus der Energiebilanz (2.2) berechnet werden. Die skalaren Eigenschaften des Dissoziationsprozesses sind dadurch vollständig charakterisiert.

2.3 Vektor–Korrelationen

Bei der Untersuchung einer Photodissoziationsreaktion spielen neben den skalaren Eigenschaften, d.h. der Aufteilung der Überschussenergie auf die Freiheitsgrade der Fragmente, auch vektorielle Zusammenhänge eine wichtige Rolle. Die Bedeutung dieser Vektor–Korrelationen zwischen einem Molekül und seinen Fragmenten wurde bereits 1928, unter anderem von Wigner und Witmer [87], erkannt. Wichtig ist vor allem der Zusammenhang zwischen dem elektrischen Feldvektor \mathbf{E} des Photolyselasers, dem Geschwindigkeitsvektor \mathbf{v} der Fragmente, sowie der Richtung des Übergangsdipolmoments $\boldsymbol{\mu}$ im dissoziierenden Molekül. Weitere Informationen erhält man aus einer eventuell vorhandenen Korrelation zwischen \mathbf{E} , $\boldsymbol{\mu}$ und dem Drehimpulsvektor \mathbf{j} der Fragmente. In den folgenden Abschnitten sollen die Grundlagen und die Bedeutung dieser Korrelationen kurz erläutert werden. Weitere Darstellungen zu diesem Thema finden sich in [31, 37, 74].

2.3.1 \mathbf{E} – $\boldsymbol{\mu}$ – \mathbf{v} –Korrelation

Die Photolyse einer chemischen Verbindung mit linear polarisiertem Licht führt häufig zu einer anisotropen Fragmentverteilung. Entsprechende Beobachtungen wurden bereits 1963 von Herschbach und Zare [92], sowie 1967 von Jack Solomon [78] publiziert. Mit seinem als Photolysis–Mapping bezeichneten Verfahren gelang Solomon die Bestimmung der Orientierung des Übergangsdipolmoments $\boldsymbol{\mu}$ von Brom und Iod bei deren Photolyse in Gasphase mit sichtbarem Licht. Je nach Polarisationsrichtung der verwendeten Strahlung ergab sich eine bestimmte Vorzugsflugrichtung der entstehenden Fragmente. Im Folgenden soll dies erläutert werden.

Durch linear polarisiertes Licht mit dem elektrischen Feldvektor \mathbf{E} werden bevorzugt Moleküle angeregt, deren Übergangsdipolmoment $\boldsymbol{\mu}$ parallel zu \mathbf{E} orientiert ist. Desweiteren korreliert die Orientierung des Übergangsdipolmoments mit der Richtung des Geschwindigkeitsvektors \mathbf{v} der Fragmente. Bei einem zweiatomigen Molekül kann \mathbf{v} entweder senkrecht oder parallel zu $\boldsymbol{\mu}$ orientiert sein, da $\boldsymbol{\mu}$ entweder senkrecht oder parallel zur Bindungsachse liegt, und die Dissoziation in Richtung der Bindung erfolgt. Eine vorgegebene Orientierung von \mathbf{E} im Laborkoordinatensystem legt also im Fall einer instantanen Dissoziation die bevorzugte Flugrichtung der Fragmente fest. Die resultierende räumliche Frag-

mentverteilung ist normalerweise zylindersymmetrisch um die Symmetrieachse \mathbf{E} . Geht man von einem Dipolübergang aus, der nur zu einem einzigen Dissoziationskanal führt, so kann die komplette winkelabhängige Verteilung für den Fall der Einphotonen-Dissoziation eines vielatomigen Moleküls durch folgenden Ausdruck beschrieben werden [5, 90]:

$$I(v, \theta) = \frac{1}{2} p(v) [1 + \beta P_2(\cos \theta)] \quad (2.6)$$

Hierbei bezeichnet θ den Winkel zwischen \mathbf{v} und \mathbf{E} , $p(v)$ die Geschwindigkeitsverteilung der Fragmente, β den Anisotropie-Parameter und $P_2(\cos \theta)$ das Legendre Polynom 2. Ordnung von $\cos \theta$:

$$P_2(\cos \theta) = \frac{1}{2} \cdot (3 \cos^2 \theta - 1) \quad (2.7)$$

Gleichung (2.6) soll wie folgt normiert sein:

$$1 = \int_0^\pi \sin \theta \, d\theta \int_0^\infty dv \, I(v, \theta) \quad (2.8)$$

Der Anisotropie-Parameter β kann Werte zwischen -1 und +2 annehmen. Für den Grenzfall einer instantanen Photodissoziation, bei der die Lebensdauer τ_D des angeregten Zustands gleich Null ist, kann β wie folgt berechnet werden:

$$\beta = \beta_0 = 2P_2(\cos \chi) \quad (2.9)$$

χ bezeichnet den Winkel zwischen dem Übergangsdipolmoment $\boldsymbol{\mu}$ des dissoziierenden Moleküls und dem Geschwindigkeitsvektor \mathbf{v} der Fragmente. Wie in Abbildung 2.2 dargestellt, kann $\boldsymbol{\mu}$ bei einem zweiatomigen Molekül entweder parallel ($\chi = 0^\circ$) oder senkrecht ($\chi = 90^\circ$) zu \mathbf{v} orientiert sein. β nimmt also bei instantaner Dissoziation einen der beiden Extremwerte +2 oder -1 an. Für $\beta = +2$ ist die resultierende Winkelverteilung $I(\theta)$ proportional zu $\cos^2(\theta)$. Das Maximum der Verteilung liegt in Richtung des elektrischen Feldvektors \mathbf{E} , das Minimum senkrecht dazu. Für $\beta = -1$ ergibt sich eine zu $\sin^2(\theta)$ proportionale Winkelverteilung, d.h. die Fragmente fliegen bevorzugt senkrecht zum elektrischen Feldvektor \mathbf{E} auseinander.

Bei vielatomigen Molekülen können beliebige Winkel χ auftreten. Der Maximal- bzw. Minimalwert von β ändert sich entsprechend Gleichung (2.9).

Hat der angeregte Zustand des dissoziierenden Moleküls eine endliche Lebensdauer τ_D , so nimmt die beobachtete Anisotropie im Vergleich zur instantanen

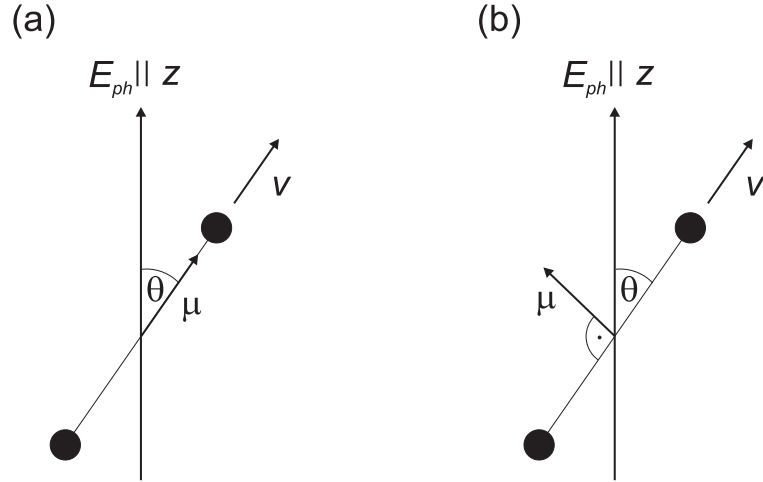


Abb. 2.2: E - μ - v -Korrelation bei einem zweiatomigen Molekül. Das Übergangsdipolmoment μ liegt entweder (a) in Richtung der Bindungsachse oder (b) senkrecht dazu.

Dissoziation ab. Die verringerte Anisotropie ist auf die Rotation des angeregten, noch nicht dissoziierten Moleküls zurückzuführen. Je schneller dieses rotiert und je größer die Lebensdauer τ_D , desto stärker ist die Abnahme. Für sehr lange Lebensdauern τ_D resultiert eine isotrope Fragmentverteilung, d.h. der Anisotropie-Parameter β geht gegen Null. Dieses Verhalten soll im Folgenden durch ein einfaches Modell, das von einer exponentiellen Abnahme der Anisotropie ausgeht [66], beschrieben werden. Der zeitabhängige Anisotropie-Parameter $\beta(t)$ kann in diesem Fall in Abhängigkeit von der Rotationszeitkonstante τ_R des angeregten Moleküls wie folgt formuliert werden:

$$\beta(t) = \beta_0 \exp(-t/\tau_R) \quad (2.10)$$

Dabei bezeichnet β_0 die zum Zeitpunkt $t = 0$ vorhandene Anisotropie. Die zeitabhängige Fragmentverteilung zum Zeitpunkt t kann mit folgender Gleichung berechnet werden:

$$I(v, \theta, t) = \frac{\exp(-t/\tau_D)}{2\tau_D} p(v) [1 + \beta(t) P_2(\cos \theta)] \quad (2.11)$$

Einsetzen von Gleichung (2.10) in Gleichung (2.11) und Integration über die Zeit ergibt eine Formel für die Fragmentverteilung mit einem Anisotropie-Parameter β , der durch folgenden Ausdruck gegeben ist:

$$\beta = \beta_0 \left(1 + \frac{\tau_D}{\tau_R} \right)^{-1} \quad (2.12)$$

Da β aus Ion-Imaging Messungen bestimmt werden kann und sich β_0 bei bekannten χ nach Gleichung (2.9) berechnen lässt, kann mit Gleichung (2.12) das Verhältnis τ_D/τ_R von Dissoziations- und Rotationszeit abgeschätzt werden.

In der Literatur wird häufig ein anderes Modell zur Beschreibung des Zusammenhangs zwischen dem Anisotropie-Parameter β , der Lebensdauer τ_D und der Winkelfrequenz $\omega = 2\pi/\tau_R$ des dissoziierenden Moleküls verwendet [11, 38]. Bei diesem Modell betrachtet man die zu untersuchende Verbindung als pseudo-zweiatomiges Molekül, das in einer Reaktion erster Ordnung zerfällt. Die Verteilung der Zerfallszeiten τ der angeregten Moleküle kann wie folgt formuliert werden:

$$P(\tau) = \tau_D^{-1} \exp(-\tau/\tau_D) \quad (2.13)$$

Die mittlere Lebensdauer wird mit τ_D bezeichnet. Ein angeregtes Molekül rotiert während seiner Lebensdauer τ um einen Winkel $\psi = \omega\tau$. Im Folgenden wird angenommen, dass der Geschwindigkeitsvektor \mathbf{v} der Fragmente parallel zur gebrochenen Bindung orientiert ist. Der Einfluss der Rotation auf die Richtung von \mathbf{v} wird vernachlässigt. Der Anisotropie-Parameter β kann wie folgt formuliert werden:

$$\beta = 2P_2(\cos \chi)P_2(\cos \psi) \quad (2.14)$$

Bei fester Winkelfrequenz ω gilt $P(\psi)d\psi = P(\tau)d\tau$ und Gleichung (2.13) kann umgeschrieben werden zu:

$$P(\psi) = (\omega\tau_D)^{-1} \exp(-\psi/(\omega\tau_D)) \quad (2.15)$$

Der Anisotropie-Parameter β lässt sich damit durch Integration über den Winkel ψ wie folgt berechnen:

$$\beta(\bar{\psi}) = 2 \left(\int_0^\infty P(\psi)P_2(\cos \psi)d\psi \right) P_2(\cos \chi) \quad (2.16)$$

Nach Berechnung des Integrals ergibt sich:

$$\beta(\bar{\psi}) = 2 \frac{1 + \bar{\psi}^2}{1 + 4\bar{\psi}^2} P_2(\cos \chi) \quad (2.17)$$

Mit $\bar{\psi} = \omega\tau_D$ kann Gleichung (2.17) umgeschrieben werden zu:

$$\beta(\tau_D) = 2P_2(\cos \chi) \left(\frac{1 + \omega^2\tau_D^2}{1 + 4\omega^2\tau_D^2} \right) \quad (2.18)$$

Für $\tau_D \rightarrow 0$ geht Gleichung (2.18) in Gleichung (2.9), den Grenzfalle der instantanen Dissoziation über. Für $\tau_D \rightarrow \infty$ ergibt sich keine isotrope Verteilung, sondern ein Anisotropie-Parameter ungleich Null. Bei langer Lebensdauer $\tau_D \gg \tau_R$ liefert dieses Modell also keine sinnvollen Ergebnisse. Möglicherweise ist dies eine Folge der Integration über den Winkel ψ in Gleichung (2.16), da als obere Integrationsgrenze unendlich eingesetzt wird, obwohl der Winkel immer zwischen 0 und 2π liegt. Das Modell wird in der Literatur häufig eingesetzt, wenn die Lebensdauer τ_D von ähnlicher Größenordnung ist wie die Rotationszeitkonstante τ_R . Dies ist häufig bei Prädissoziationsreaktionen der Fall.

Neben der endlichen Lebensdauer des angeregten Zustands kann auch die gleichzeitige Anregung mehrerer überlappender Zustände mit unterschiedlicher Symmetrie zu einer verringerten Anisotropie führen. Bei der Interpretation des Dissoziationsmechanismus einer Photoreaktion muss dies berücksichtigt werden.

Gleichung (2.6) gilt für Dissoziationsreaktionen, bei denen lediglich ein Photon absorbiert wird. Zur Beschreibung von Mehrphotonen-Prozessen müssen zusätzlich Legendre-Polynome höherer Ordnung berücksichtigt werden. Die resultierende Fragmentverteilung hat dann die folgende Form:

$$I(v, \theta) = \frac{1}{2}p(v) [1 + \beta P_2(\cos \theta) + \gamma P_4(\cos \theta) + \dots] \quad (2.19)$$

$P_4(\cos \theta)$ bezeichnet das Legendre-Polynom 4. Ordnung von $\cos \theta$, γ den zugehörigen Anisotropie-Parameter höherer Ordnung. Im Rahmen dieser Arbeit wurden nur Einphotonen-Prozesse untersucht. Aus diesem Grund wird an dieser Stelle auf eine weitergehende Beschreibung der Mehrphotonen-Dissoziation verzichtet.

2.3.2 Weitere Vektorkorrelationen

Wie am Anfang von Kapitel 2.3 erwähnt, werden neben der $\mathbf{E}-\boldsymbol{\mu}-\mathbf{v}$ -Korrelation weitere Vektorkorrelationen beobachtet, deren Analyse zum tieferen Verständnis eines Dissoziationsprozesses beitragen kann. In dieser Arbeit wurde jedoch ausschließlich die $\mathbf{E}-\boldsymbol{\mu}-\mathbf{v}$ -Korrelation zwischen den Photofragmenten und dem dissoziierenden Molekül untersucht. Zwei weitere wichtige Vektorkorrelationen werden deshalb im Folgenden nur sehr kurz beschrieben.

Bei Fluoreszenz-Anregungs-Messungen wird häufig ein linear polarisierter Laser zur Photolyse der Moleküle eingesetzt. Ein zweiter, ebenfalls linear polarisierter Laser, detektiert die entstandenen Fragmente zustandsselektiv über ihr

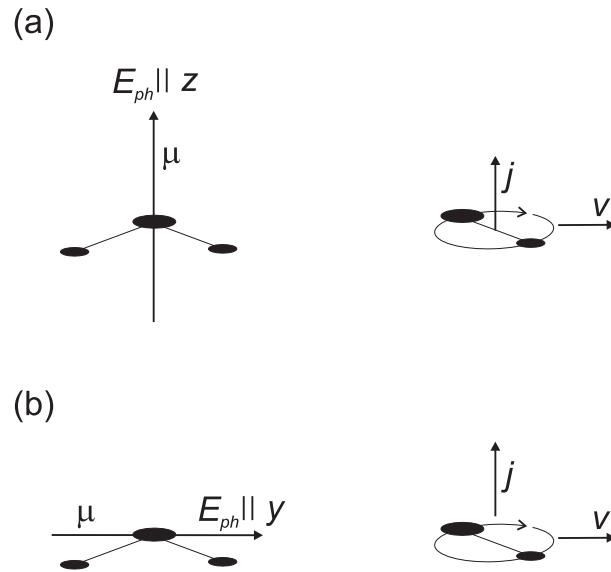


Abb. 2.3: $\mathbf{E}-\boldsymbol{\mu}-\mathbf{j}$ -Korrelation bei der Dissoziation einer dreiatomigen Verbindung. Der Drehimpulsvektor \mathbf{j} des zweiatomigen Fragments kann im Grenzfalle entweder (a) parallel oder (b) senkrecht zu $\boldsymbol{\mu}$ orientiert sein.

Anregungs-Spektrum. Mit paralleler oder senkrechter Orientierung der elektrischen Feldvektoren \mathbf{E} beider Laser findet man bei manchen Systemen unterschiedliche Intensitäten der Linien im Fluoreszenz-Anregungs-Spektrum. Dies kann als Folge einer Vektorkorrelation zwischen dem elektrischen Feldvektor \mathbf{E} des Photolyselasers, dem Übergangsdipolmoment $\boldsymbol{\mu}$ des dissoziierenden Moleküls und dem Drehimpulsvektor \mathbf{j} des detektierten Fragments interpretiert werden. Diese $\mathbf{E}-\boldsymbol{\mu}-\mathbf{j}$ -Korrelation wird auch als Alignment bezeichnet. Abbildung 2.3 zeigt die Photolyse einer dreiatomigen Verbindung, deren Übergangsdipolmoment $\boldsymbol{\mu}$ entweder (a) senkrecht oder (b) parallel zur Molekülebene liegt. Als Folge eines sehr schnellen Dissoziationsprozesses rotiert das zweiatomige Fragment bevorzugt in der Ebene des dreiatomigen Moleküls. Sein Drehimpulsvektor \mathbf{j} ist also im Fall (a) bevorzugt parallel und im Fall (b) bevorzugt senkrecht zu $\boldsymbol{\mu}$ orientiert. Die jeweils ermittelten Alignment-Parameter $A_0^{(2)}$ haben dadurch unterschiedliche Werte. Im Fall (a) findet man einen oberen Grenzwert $A_0^{(2)} = 0.8$, im Fall (b) einen minimalen Wert $A_0^{(2)} = -1$ [30]. Ähnlich wie bei der $\mathbf{E}-\boldsymbol{\mu}-\mathbf{v}$ -Korrelation spielt die Lebensdauer τ_D des angeregten Zustands für das Ausmaß des Alignments eine große Rolle. Bei langer Lebensdauer kann das

angeregte Molekül vor der Dissoziation noch rotieren und schwingen. Ähnlich wie die Anisotropie nimmt auch das Alignment ab, d.h. $A_0^{(2)}$ geht gegen Null. Eine weitere mögliche Vektorkorrelation besteht zwischen dem Geschwindigkeitsvektor \boldsymbol{v} des Fragments und seinem Drehimpulsvektor \boldsymbol{j} . In Abbildung 2.3 ist \boldsymbol{v} jeweils senkrecht zu \boldsymbol{j} orientiert. Der andere Extremfall, eine parallele Orientierung der beiden Vektoren, entspricht einer helikopterartigen Bewegung des Fragments und soll hier nur am Rande erwähnt werden. Eine quantitative Beschreibung findet sich in [37].

3 Grundlagen der Velocity–Map Ion–Imaging Methode

Die Ion–Imaging Technik wurde 1987 von David W. Chandler und Paul L. Houston entwickelt und erstmals zur Untersuchung der UV–Photodissoziation von Methyljodid eingesetzt [16]. Eppink und Parker gelang 1997, durch Einsatz einer speziellen Ionen–Optik, eine Weiterentwicklung der Methode zum sogenannten Velocity–Map Ion–Imaging oder kurz Velocity–Mapping [26] (Abschnitt 6.1.2). Die Ortsauflösung der Apparatur konnte dadurch stark verbessert werden. Im Gegensatz zur Fluoreszenz–Anregungs–Spektroskopie und zur Flugzeit–Massenspektrometrie erlaubt das Velocity–Mapping eine direkte und simultane Bestimmung der Winkel– und Geschwindigkeitsverteilung von Photolysefragmenten. Es eignet sich deshalb hervorragend zur Analyse von Photodissoziationsreaktionen. Zur Charakterisierung eines Dissoziationsprozesses können mit einer Kombination aus Ion–Imaging und REMPI–Spektroskopie unter anderem folgende Messgrößen bestimmt werden:

- Orientierung des Übergangsdipolmoments μ im dissoziierenden Molekül
- Geschwindigkeitsverteilung $p(v)$ der Fragmente
- Winkelverteilung $q(\theta)$ der Fragmente
- Lebensdauer τ_D des angeregten Zustands
- Dissoziationsenergie D_0
- Verteilung der Überschussenergie E_{ex} auf die Fragmente
- Alignment des Drehimpulsvektors j der Fragmente

In dieser Arbeit wurde die Photodissoziation verschiedener Moleküle mit Hilfe einer neu aufgebauten Velocity–Map Ion–Imaging Apparatur untersucht. In den

folgenden Abschnitten wird auf die theoretischen Grundlagen und das Messprinzip dieser Methode eingegangen. Umfassende Darstellungen finden sich z.B. in [34, 79].

3.1 Kühlung von Molekülen im Düsenstrahl

In der Spektroskopie wird häufig versucht die zu untersuchende Probe soweit wie möglich abzukühlen. Die innere Energie der Moleküle soll soweit verringert werden, dass nur noch die untersten Schwingungs- und Rotationszustände besetzt sind. Da die Zahl der Ausgangszustände dadurch deutlich abnimmt, zeigen die resultierenden Spektren weniger überlappende Banden und sind einfacher zu interpretieren. Auch bei der Velocity-Map Ion-Imaging Technik ist die Verwendung einer stark gekühlten Probe vorteilhaft. Die Photolyse erfolgt an einem definierten Ensemble von Probenmolekülen AB mit geringer innerer Energie $E_{int}(AB)$ und schmaler Verteilung der Translationsenergien. $E_{int}(AB)$ liegt dabei häufig im Bereich weniger cm^{-1} und kann beim Aufstellen der Energiebilanz nach Gleichung (2.2) vernachlässigt werden. Desweiteren können sich bei sehr tiefen Temperaturen Van-der-Waals Cluster der Probenmoleküle bilden, die aufgrund der kleinen Bindungsenergien bei Raumtemperatur nicht stabil wären. Zusätzlich zur Photolyse der Monomere kann je nach System die Dissoziation solcher Aggregate untersucht werden. Beim Ion-Imaging wird die gasförmige Probe durch eine adiabatische Expansion in einem Überschall-Düsenstrahl abgekühlt. Die Moleküle liegen am Ende der Expansion isoliert voneinander vor und beeinflussen sich nicht durch gegenseitige Wechselwirkungen. Im Folgenden werden die theoretischen Grundlagen der Düsenstrahlexpansion mit einer kontinuierlich betriebenen Düse kurz beschrieben, weiterführende Darstellungen finden sich in [19, 42, 59].

Vor der Düsenstrahlexpansion wird die Probe in die Gasphase überführt und mit einem Edelgas stark verdünnt (seeded-beam Technik). Wie in Abbildung 3.1 dargestellt, liegt das Gasgemisch zunächst in einem Reservoir mit Volumen V_0 bei festem Stagnationsdruck p_0 und konstanter Temperatur T_0 vor. Die Mischung wird durch eine Düse mit Durchmesser d in eine Vakuumkammer mit geringem Druck $p \approx 10^{-6}$ mbar expandiert. Bei niedrigem Ausgangsdruck p_0 kann die mittlere freie Weglänge λ der Moleküle größer als der Düsendurchmesser d werden. Es entsteht ein Effusiv-Strahl, auf den im Folgenden nicht weiter ein-

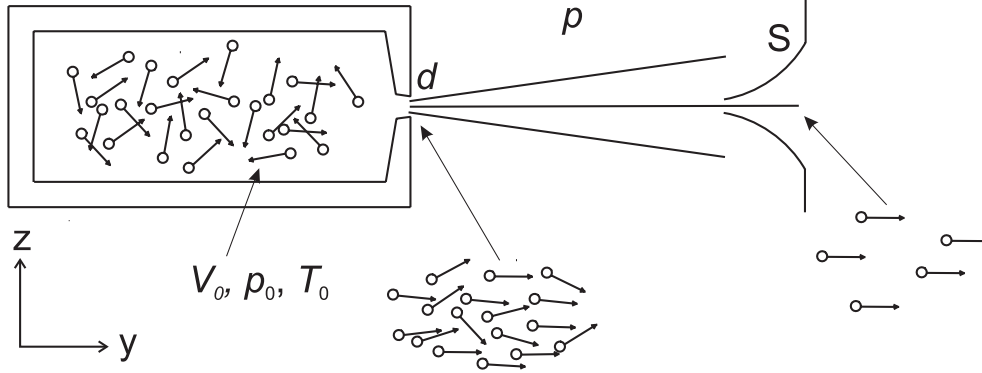


Abb. 3.1: Schematische Darstellung der Düsenstrahlexpansion.

gegangen wird. Bei hohem Ausgangsdruck $p_0 \approx 500 - 3000$ mbar und einem Düsendurchmesser $d \approx 0.2 - 1.0$ mm ist λ deutlich kleiner als d . Folglich ist die Zahl der Stöße zwischen den einzelnen Teilchen sehr groß und es bildet sich ein Überschall-Düsenstrahl. Bei dem in dieser Arbeit verwendeten Aufbau wurde der innere, wenig divergente Teil des Überschall-Düsenstrahls durch einen sogenannten Skimmer S abgetrennt. Dieser innere Teil wird häufig als Molekularstrahl bezeichnet. Da die Expansion sehr schnell abläuft, findet in erster Näherung kein Wärmeaustausch mit der Umgebung statt. Man spricht deshalb von einer adiabatischen Expansion. Zur weiteren Vereinfachung wird von einem idealen Gas ausgegangen und die Wärmeleitfähigkeit sowie die Viskosität des Gases vernachlässigt. Auch die an den Rändern der Expansion auftretenden Schockwellen werden nicht berücksichtigt. Aus dem Energieerhaltungssatz folgt, dass die Gesamtenergie des Systems vor und nach der adiabatischen Expansion gleich groß sein muss. Für eine Mol des Gases mit Molmasse M setzt sich die Gesamtenergie jeweils aus der inneren Energie $U = U_{trans} + U_{rot} + U_{vib}$ der Moleküle, der Kompressionsenergie pV und der Strömungsenergie $\frac{1}{2}M\bar{v}_y^2$ zusammen. Der Energieerhaltungssatz kann damit wie folgt formuliert werden:

$$U_0 + p_0V_0 + \frac{1}{2}M\bar{v}_{y0}^2 = U + pV + \frac{1}{2}M\bar{v}_y^2 \quad (3.1)$$

Die mit dem Index Null markierten Größen beschreiben das Gas vor der Expansion, die ohne Index danach. In Gleichung (3.1) wird statt der inneren Energie U bzw. U_0 die Enthalpie $U + pV$ bzw. $U_0 + p_0V_0$ betrachtet, da das Gas während der Expansion die Druck-Volumen Arbeit $W = p_0V_0 - pV$ verrichtet. Bei sehr

geringem Gasfluss durch die Düse gilt für die mittlere Geschwindigkeit der Teilchen im Reservoir $\bar{v}_{y0} = 0$. Der Druck p in der Vakuumkammer kann in erster Näherung ebenfalls gleich Null gesetzt werden, da $p \ll p_0$. Gleichung (3.1) vereinfacht sich dadurch zu:

$$U_0 + p_0 V_0 = U + \frac{1}{2} M \bar{v}_y^2 \quad (3.2)$$

Ein besonders kalter Molekularstrahl, der eine sehr kleine innere Energie U aufweist, wird also erreicht, wenn ein möglichst großer Teil der ursprünglichen Enthalpie $H_0 = U_0 + p_0 V_0$ des Gases in gerichtete Strömungsenergie $\frac{1}{2} M \bar{v}_y^2$ umgewandelt wird. Diese Umwandlung erfolgt durch Stöße zwischen den einzelnen Molekülen und Edelgasatomen. Die regellose Bewegung der Teilchen im Reservoir wird in eine gerichtete Bewegung umgewandelt. Durch die Stöße mit Edelgasatomen kann die Rotations- und Schwingungsenergie der Probenmoleküle an die Umgebung abgegeben werden. Je geringer die mittlere freie Weglänge λ gegenüber dem Düsendurchmesser d , desto mehr Stöße können stattfinden. Insgesamt ist die Kühlung der Translations- und Rotationsfreiheitsgrade im Überschall-Düsenstrahl aufgrund größerer Wirkungsquerschnitte effizienter als die Kühlung der Schwingungsfreiheitsgrade. Für die Reihenfolge der entsprechenden Translations-, Rotations- und Schwingungstemperaturen, die sich aus den zugehörigen Boltzmann-Verteilungen ergeben, bedeutet dies:

$$T_{trans} < T_{rot} < T_{vib} \quad (3.3)$$

Typischerweise können für die Rotationstemperatur T_{rot} Werte von ca. 1 K erreicht werden. Mit zunehmendem Abstand von der Düse nimmt die Teilchendichte und damit auch die Zahl der Stöße ab. Bei Abständen größer als der 5-10 fache Düsendurchmesser liegen die Moleküle mehr oder weniger isoliert und stark abgekühlt vor.

Im Folgenden soll die Geschwindigkeitsverteilung der Teilchen mit Masse m vor und nach der Expansion genauer betrachtet werden. Vor Beginn der Expansion liegen die Teilchen im Reservoir bei einer Temperatur T_0 vor. Ihre Bewegung ist regellos, ohne jede Vorzugsflugrichtung. Die Geschwindigkeitsverteilung $P_s(v_y)$ der Moleküle in y -Richtung entspricht einer eindimensionalen Maxwell-Boltzmann Verteilung:

$$P_s(v_y) = \left(\frac{m}{2\pi k T_0} \right)^{1/2} \cdot \exp \left(-\frac{m v_y^2}{2k T_0} \right) \quad (3.4)$$

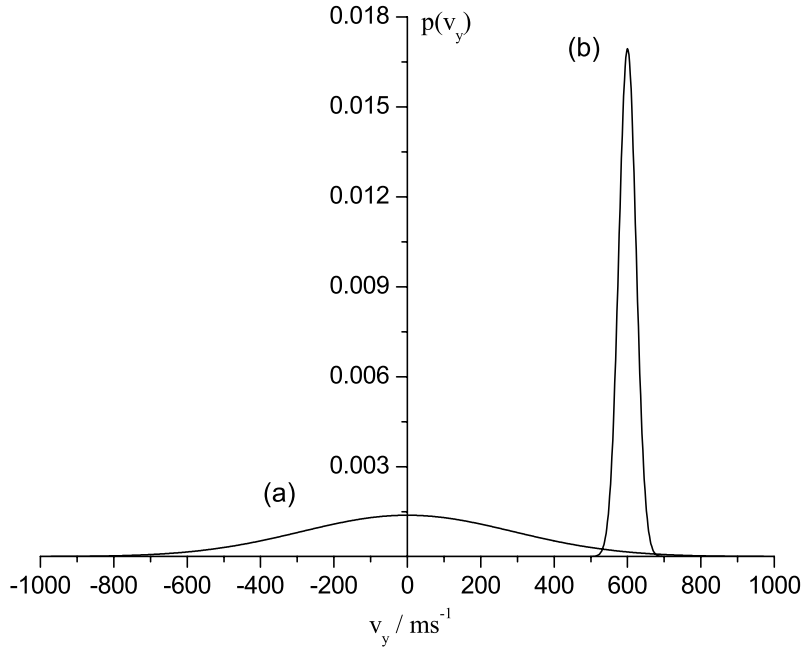


Abb. 3.2: Eindimensionale Maxwell-Boltzmann Geschwindigkeitsverteilung von NO Radikalen (a) vor und (b) nach der Düsenstrahlexpansion. Die Translationstemperaturen betragen (a) $T_0 = 300$ K bzw. (b) $T = 2$ K.

In Abbildung 3.2(a) ist eine entsprechende Verteilung von NO Radikalen mit Masse $m = 4.98171 \cdot 10^{-26}$ kg, bei einer Temperatur $T_0 = 300$ K dargestellt. Das Gasgemisch im Reservoir wird durch eine gepulste Düse in die evakuierte Kammer expandiert. Die Geschwindigkeitsverteilung $P_e(v_y)$ am Ende der Expansion kann durch folgende Gleichung beschrieben werden:

$$P_e(v_y) = \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{1/2} \cdot \exp \left(-\frac{m(v_y - \bar{v}_y)^2}{2kT} \right) \quad (3.5)$$

\bar{v}_y bezeichnet die mittlere Strömungsgeschwindigkeit des expandierten Gasgemisches. Abbildung 3.2(b) zeigt ein Beispiel für eine solche Geschwindigkeitsverteilung mit einer Translationstemperatur $T = 2$ K und einer mittleren Strömungsgeschwindigkeit $\bar{v}_y = 600$ m/s. Die Verteilung ist aufgrund der niedrigen Temperatur deutlich schmaler als die ursprüngliche Verteilung mit $T_0 = 300$ K.

3.2 Messprinzip der Velocity–Map Ion–Imaging Technik

In Abbildung 3.3 ist der schematische Aufbau einer typischen Velocity–Map Ion–Imaging Apparatur dargestellt. Wie im vorigen Kapitel erläutert, benötigt man für die Messung ein Gasgemisch aus der zu untersuchenden Probe und einem Edelgas. Dieses wird durch eine gepulste Düse in eine Vakuumkammer mit einem Druck von ca. 10^{-6} mbar expandiert. Der entstehende Überschall–Düsenstrahl wird durch einen Skimmer kollimiert und tritt in eine zweite Vakuumkammer mit einem Druck von ca. 10^{-7} mbar ein. Nach Passieren der Repeller–Elektrode wird der Düsenstrahl von einem oder zwei antiparallelen, linear polarisierten Laserstrahlen, senkrecht gekreuzt. Die Laserstrahlen werden durch zwei Linsen so fokussiert, dass ihre Brennpunkte miteinander und mit dem Molekularstrahl überlappen. Ein Laser (Photolyselaser) regt die Probenmoleküle zur Dissoziation an, der andere Laser (Abfragelaser) ionisiert eines der beiden entstandenen Fragmente zustandsselektiv über einen REMPI–Prozess (Abschnitt 3.3). Der Abfragelaser wird während der gesamten Messung über das Dopplerprofil des bei der Ionisation angeregten Übergangs gescannt, damit alle Fragmente, unabhängig von ihrer Flugrichtung, mit der gleichen Wahrscheinlichkeit ionisiert werden. Wenn Photolyse– und Ionisationswellenlänge übereinstimmen, kann die Messung mit nur einem Laser durchgeführt werden. Die positiv geladenen Ionen werden in einem statischen elektrischen Feld zwischen drei rotationssymmetrischen Elektroden in Richtung des feldfreien Bereichs beschleunigt. Typischerweise verwendet man dazu Feldstärken von 100 bis 1000 V/cm. Am Ende der feldfreien Flugstrecke treffen die ionisierten Fragmente auf einen ortsempfindlichen Detektor, der aus einem Doppel–MCP (Multichannelplate) zur Verstärkung des Signals und einem daran gekoppelten Phosphorschirm zur Visualisierung besteht. Jedes am Detektor ankommende Ion erzeugt einen Leuchtfleck auf dem Phosphorschirm. Da bei fester Beschleunigungsspannung Ionen mit größerer Masse langsamer fliegen, können Fragmente mit unterschiedlicher Masse m durch Gaten des MCP's getrennt detektiert werden. Bei fester Abzugsspannung ist der Abstand des Auftreffpunkts vom Mittelpunkt des Phosphorschirms direkt proportional zur Geschwindigkeit des jeweiligen Ions. Durch eine spezielle Elektrodengeometrie können Fragmente, die aufgrund des endlichen Überlappvolumens von Laser und Molekularstrahl an unterschiedlichen Orten erzeugt wurden, aber

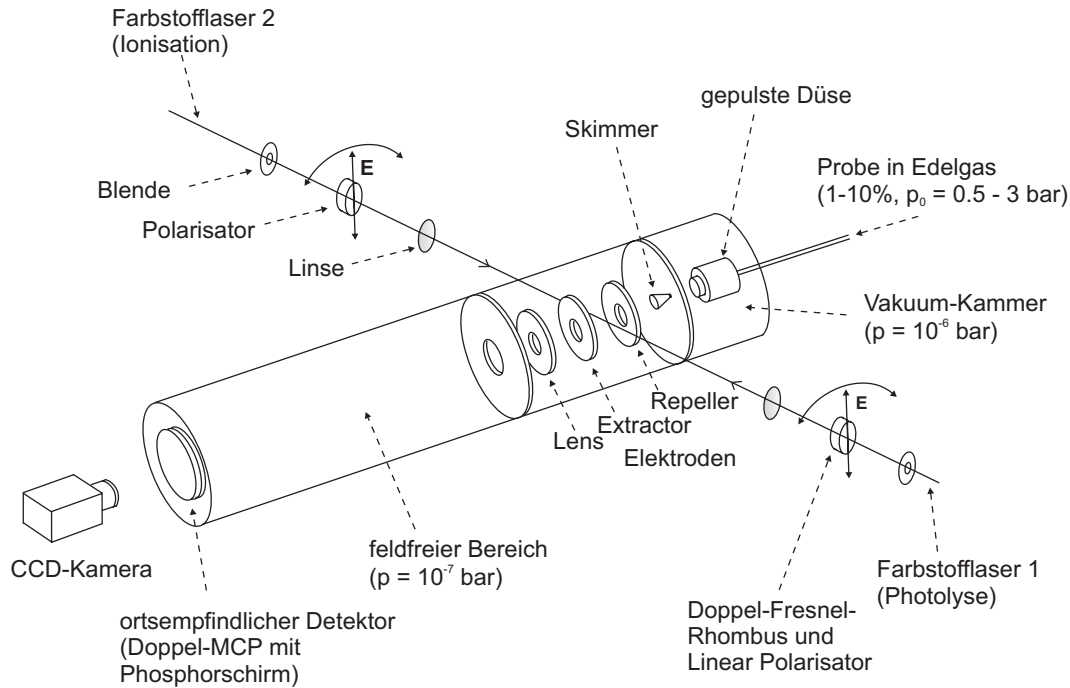


Abb. 3.3: Schematischer Aufbau einer Velocity-Map Ion-Imaging Apparatur.

den gleichen Geschwindigkeitsvektor \mathbf{v} aufweisen, auf den selben Ort am Detektor abgebildet werden. Diese zusätzliche Fokussierung der Ionen führt zu einer verbesserten Ortsauflösung und wird als Velocity-Mapping bezeichnet (Abschnitt 6.1.2). Das entstehende Bild wird mit einer CCD-Kamera aufgenommen und an einem PC weiterverarbeitet. Durch Aufsummieren von mehreren tausend Laserschüssen ergibt sich das fertige Ion-Image, das eine zweidimensionale Projektion der dreidimensionalen Fragmentverteilung zeigt.

In der Praxis wird häufig das sogenannte Ion-Counting Verfahren zur Erhöhung der Ortsauflösung bei Ion-Imaging Messungen verwendet [6]. Voraussetzung dafür ist, dass jeder Leuchtpunkt am Phosphorschirm durch ein einzelnes Ion hervorgerufen wurde. Statt die Intensitäten der Einzelbilder aufzusummieren, bestimmt man nach jedem Laserschuss die Schwerpunkte aller Einzelereignisse, deren Intensitäten größer als ein vorgegebener Grenzwert sind und speichert deren Koordinaten. In Abschnitt 6.4 wird näher auf das Ion-Counting eingegangen. Die Polarisationsrichtung \mathbf{E} des Photolyselasers ist bei einer Ion-Imaging Messung von essentieller Bedeutung. Normalerweise wird die Orientierung von \mathbf{E} über einen Doppel-Fresnel Rhombus und einen Polarisator parallel zur Detek-

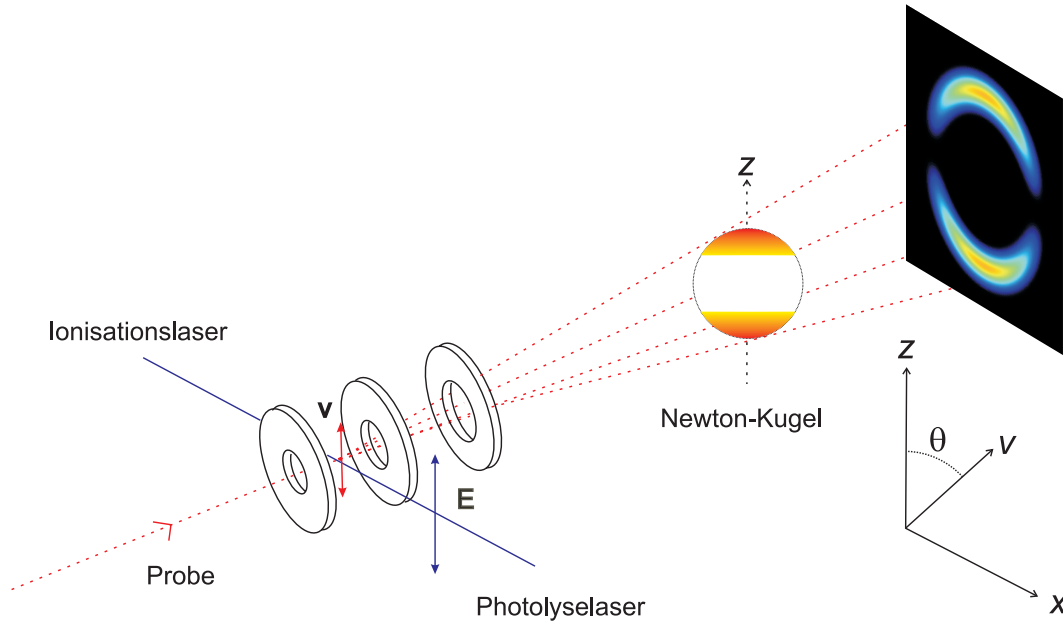


Abb. 3.4: Schematischer Ablauf einer Ion-Imaging Messung.

toroberfläche und damit senkrecht zum Molekularstrahl eingestellt. Aufgrund der in Kapitel 2.3.1 beschriebenen $\mathbf{E}-\boldsymbol{\mu}-\mathbf{v}$ -Korrelation legt die Ausrichtung von \mathbf{E} die Symmetrieachse für die rotationssymmetrische Fragmentverteilung fest. In Abbildung 3.4 ist dieser Zusammenhang schematisch dargestellt. Der z -polarisierte Photolyselaser kreuzt den Molekularstrahl auf halber Strecke zwischen Repeller- und Extractor-Elektrode. Es werden dadurch bevorzugt Moleküle angeregt, deren Übergangsdipolmoment $\boldsymbol{\mu}$ in z -Richtung liegt. Geht man im einfachsten Fall von einer zweiatomigen Verbindung aus, bei der $\boldsymbol{\mu}$ nur parallel oder senkrecht zur Bindungsachse liegen kann, so werden die gebildeten Fragmente, bei schneller Dissoziation, entweder bevorzugt parallel oder senkrecht zu \mathbf{E} auseinanderfliegen. Der in Abbildung 3.4 dargestellte Fall entspricht der parallelen Orientierung von \mathbf{v} und \mathbf{E} , korrespondiert also mit einem Anisotropie-Parameter $\beta = +2$. Die durch Gleichung (2.6) beschriebene Fragmentverteilung ist proportional zu $\cos^2 \theta$, d.h. die Intensitätsmaxima liegen in Richtung der z -Achse. Die in Abbildung 3.4 dargestellte dreidimensionale Fragmentverteilung wird in der Literatur als Newton-Kugel bezeichnet [69]. Das Ion-Image ist eine zweidimensionale Projektion dieser Newton-Kugel auf die Detektorebene (xz -Ebene). In der gewählten warm/kalt Darstellung entsprechen die roten Bereiche im Ion-Image hohen Intensitäten, in den blauen und schwarzen Bereichen werden

nur wenige oder keine Ionen detektiert. Im Einklang mit einer $\cos^2 \theta$ –Verteilung ergibt sich bei $\theta = 90^\circ$ ein Intensitätsminimum.

Mit Hilfe der Abel–Inversion kann aus der gemessenen Projektion die ursprüngliche dreidimensionale Fragmentverteilung rekonstruiert werden. Die Anwendung der Abel–Inversion zur Auswertung von Ion–Images wird in Kapitel 4.1 erläutert. In der Literatur wird meistens nicht die komplette dreidimensionale Verteilung, sondern ein zweidimensionaler Schnitt entlang der Symmetrieachse dargestellt. Mit Hilfe von Gleichung (2.6) können solche Schnitte durch dreidimensionale Verteilungen für unterschiedliche Werte des Anisotropie–Parameters β simuliert werden.

In Abbildung 3.5 ist jeweils ein Beispiel für (a) $\beta = +2$ und (b) $\beta = -1$ dargestellt. Für die Geschwindigkeitsverteilung $p(v)$ wurde eine Gauß–Kurve mit Mittelwert v_0 und Standardabweichung σ eingesetzt:

$$p(v) = \exp \left(-\frac{(v - v_0)^2}{2\sigma^2} \right) \quad (3.6)$$

Für die mittlere Geschwindigkeit v_0 und die Standardabweichung σ wurde in beiden Fällen $v_0 = 100$ Pixel und $\sigma = 10$ Pixel eingesetzt. Erwartungsgemäß liegt das Intensitätsmaximum im Fall $\beta = +2$ bei $\theta = 0$ bzw. 180° , für $\beta = -1$ bei $\theta = 90$ bzw. 270° . Unter den simulierten Verteilungen sind die zugehörigen Ion–Images (c) und (d) dargestellt. Diese wurden durch Abel–Transformation der Verteilungen (a) und (b) berechnet.

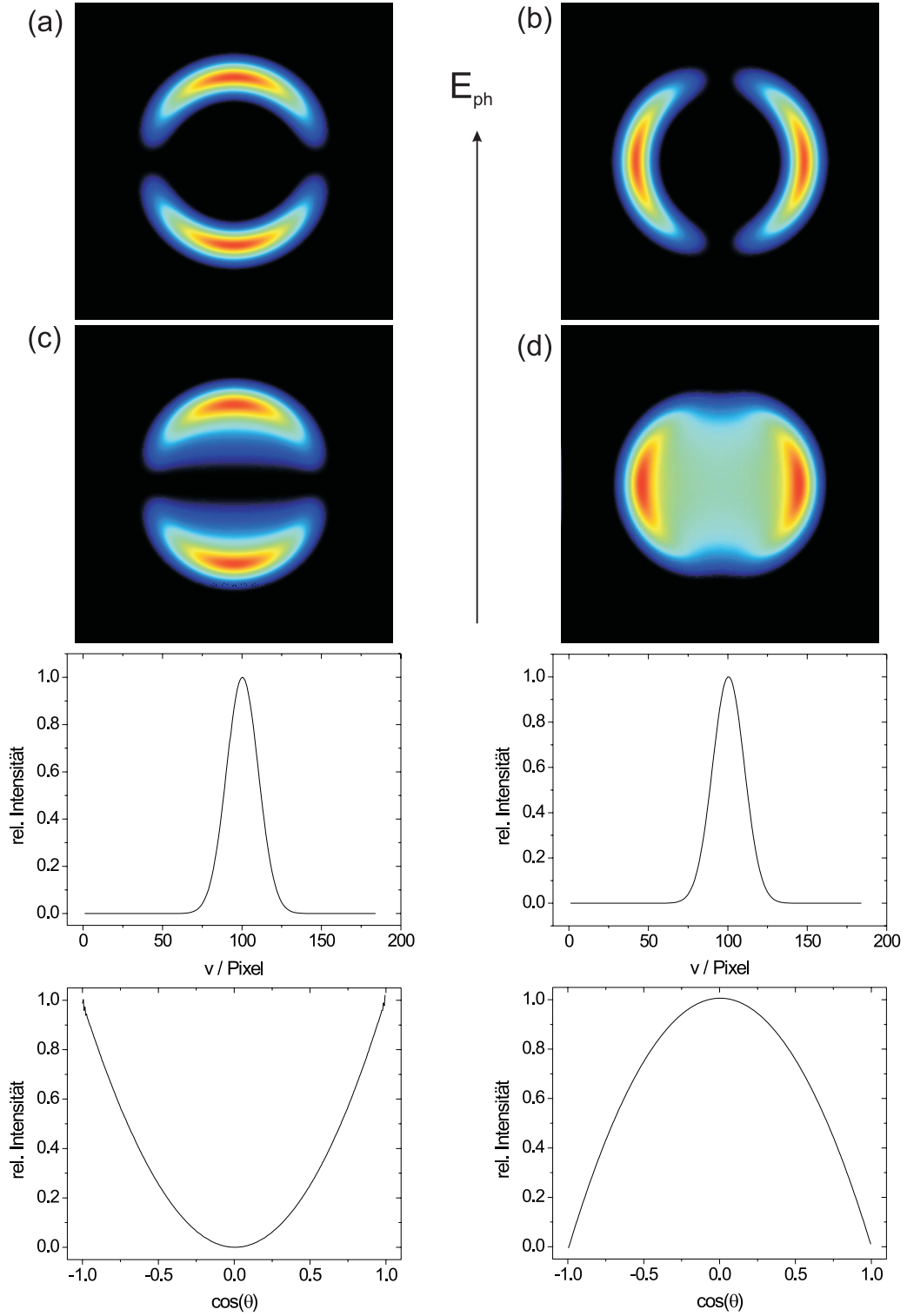


Abb. 3.5: Simulierte Fragmentverteilungen für Anisotropie-Parameter (a) $\beta = +2$ und (b) $\beta = -1$. Die zugehörigen Ion-Images (c) und (d) wurden durch Abel-Transformation von (a) und (b) berechnet. Die jeweiligen Geschwindigkeits- und Winkelverteilungen sind darunter dargestellt.

3.3 REMPI-Spektroskopie der Fragmente

Die Ionisation der Fragmente erfolgt beim Velocity-Map Ion-Imaging über einen REMPI-Prozess (Resonance Enhanced Multiphoton Ionization). Durch Absorption eines oder mehrerer Photonen wird zunächst ein resonanter Zwischenzustand besetzt, der im Anschluss durch weitere Anregung ins Ionisationskontinuum überführt werden kann. In Abbildung 3.6 sind drei mögliche Ionisationsprozesse dargestellt.

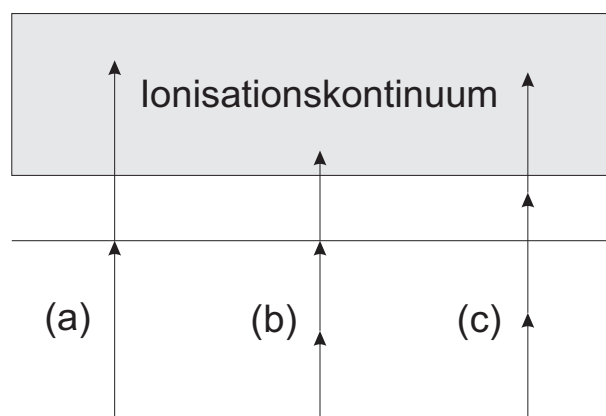


Abb. 3.6: Schematische Darstellung verschiedener Mehrphotonen-Ionisationsprozesse: (a) 1+1 REMPI, (b) 2+1 REMPI, (c) Dreiphotonen-Ionisation ohne resonanten Zwischenzustand.

Fall (a) wird als 1+1 REMPI bezeichnet, da ein Photon zur Anregung in den Zwischenzustand und ein weiteres zur Ionisation benötigt wird. Fall (b) ist dementsprechend ein 2+1 REMPI Prozess. Fall (c) entspricht einer Dreiphotonen-Ionisation, bei der kein resonanter Zwischenzustand durchlaufen wird. Dieser Prozess ist normalerweise ineffektiver als die REMPI-Prozesse und erfordert somit deutlich höhere Laserintensitäten. Beim Ion-Imaging können die gebildeten Fragmente durch REMPI zustandsselektiv detektiert werden. Man kann also gezielt Ion-Images von Photolyseprodukten in definierten rovibronischen und elektronischen Zuständen aufnehmen. Vergleicht man Messergebnisse von unterschiedlichen Rotations- und Schwingungsniveaus, so kann man sehr detaillierte Informationen über den Dissoziationsmechanismus gewinnen. Wird der Ionisationslaser während der Messung gescannt, können REMPI-Spektren der gebildeten Fragmente aufgenommen werden. Hierzu wird entweder bei jeder Wellenlänge die Gesamtintensität des Ion-Imaging Bildes gespeichert, oder es wird statt der

CCD–Kamera ein Photomultiplier zur integralen Detektion des Ionensignals verwendet. Stimmt die Frequenz des Ionisationslasers mit der Übergangsfrequenz aus einem besetzten rovibronischen Zustand überein, so werden deutlich mehr Ionen erzeugt, und man beobachtet einen Peak im Spektrum. Die REMPI–Spektren liefern also Informationen über die Besetzung der einzelnen rovibronischen Zustände der Dissoziationsprodukte.

In dieser Arbeit wurden NO Fragmente durch 1+1 REMPI zustandsselektiv ionisiert und anschließend mit einem ortsempfindlichen Detektor oder einem Photomultiplier nachgewiesen. Auf die Zuordnung der gemessenen REMPI–Spektren wird in Abschnitt 4.3 genauer eingegangen.

Eine ausführliche Darstellung der Theorie und Anwendung der REMPI–Spektroskopie findet sich beispielsweise im Buch von Hurst [40].

4 Analyse der Messdaten

4.1 Abel-Inversion

In Abschnitt 3.2 wurde erläutert, dass bei Ion-Imaging Messungen zweidimensionale Projektionen der dreidimensionalen Fragmentverteilung aufgenommen werden. Zur weiteren Auswertung muss zunächst die ursprüngliche Verteilung aus dem Ion-Image rekonstruiert werden. Für zylindersymmetrische Verteilungen kann dies mit Hilfe der Abel-Inversion erfolgen. Die betrachtete Ausgangssituation ist in Abbildung 4.1 schematisch dargestellt.

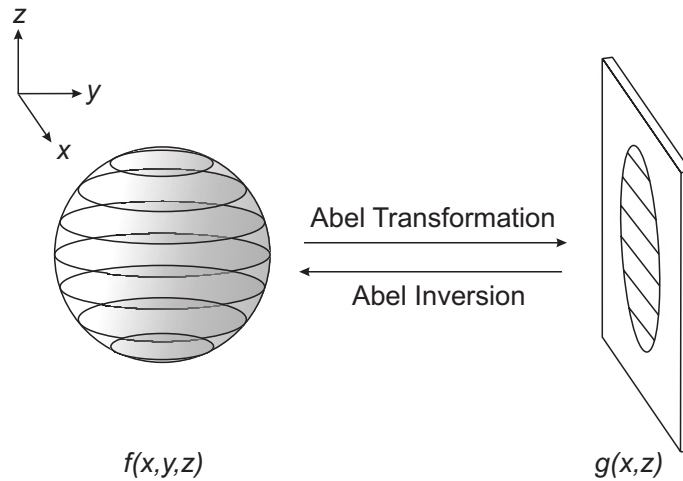


Abb. 4.1: Zusammenhang zwischen der zylindersymmetrischen Fragmentverteilung $f(x, y, z)$ und ihrer Projektion $g(x, z)$ auf den Detektor.

Die dreidimensionale Fragmentverteilung $f(x, y, z)$ wird auf die xz -Ebene abgebildet. $f(x, y, z)$ sei dabei zylindersymmetrisch um die z -Achse, welche parallel zur Polarisationsrichtung \mathbf{E} des Photolyselasers orientiert ist. Die zweidimensionale Projektion $g(x, z)$ ist gegeben durch:

$$g(x, z) = \int_{-\infty}^{\infty} f(x, y, z) \, dy \quad (4.1)$$

Jede Zeile im Ion–Image ergibt sich als Projektion eines Schnitts senkrecht zur Symmetrieachse durch die dreidimensionale Verteilung $f(x, y, z)$ bei der jeweiligen z –Koordinate. Für einen beliebigen Wert $z = z_0$ kann die Intensitätsverteilung der entsprechenden Zeile berechnet werden durch:

$$g(x, z_0) = g(x) = \int_{-\infty}^{\infty} f(x, y, z_0) \, dy \quad (4.2)$$

Berücksichtigt man die Zylindersymmetrie der Verteilung, so kann Gleichung (4.2) mit $f(x, y, z_0) = s(\sqrt{x^2 + y^2})$ umgeschrieben werden zu:

$$g(x) = 2 \int_0^{\infty} s(\sqrt{x^2 + y^2}) \, dy \quad (4.3)$$

Beim Übergang zu Polarkoordinaten mit $r^2 = x^2 + y^2$ wird daraus:

$$g(x) = 2 \int_x^{\infty} \frac{s(r) r \, dr}{\sqrt{r^2 - x^2}} \quad (4.4)$$

Diese Gleichung wird als Abel–Transformation der Funktion $s(r)$ bezeichnet. Die inverse Abel–Transformation bzw. Abel–Inversion ermittelt die Verteilung $s(r)$ aus der Projektion $g(x)$ und kann nach [7] wie folgt berechnet werden:

$$s(r) = -\frac{1}{\pi} \int_r^{\infty} \frac{dg}{dx} \frac{dx}{\sqrt{x^2 - r^2}} \quad (4.5)$$

Da z nur als Parameter eingeht (siehe Gleichung (4.2)), kann die Inversion der gesamten Projektion Zeile für Zeile durchgeführt werden. In der Praxis ist die Lösung von Gleichung (4.5) wegen der Singularität bei der unteren Integrationsgrenze und der Ableitung im Integranden problematisch. Unabhängig vom verwendeten Lösungsverfahren führt die Ableitung nach x stets zu einer Verstärkung und Konzentration des Rauschens im Zentrum des invertierten Bildes. In der Literatur finden sich eine Reihe von verschiedenen Lösungsansätzen zur Berechnung der Abel–Inversion [20, 22, 65, 70, 79]. In dieser Arbeit wurden die aufgenommenen Ion–Images mit der sogenannten Matrix–Methode [70] invertiert. Dieses Verfahren ist relativ einfach in ein Auswerteprogramm umzusetzen und liefert trotzdem akzeptable Ergebnisse.

4.1.1 Matrix-Methode

Die Matrix-Methode [70] ist ein geometrisches Verfahren, bei dem die dreidimensionale Fragmentverteilung zeilenweise aus dem Ion-Image rekonstruiert wird. Abbildung 4.2 zeigt einen Schnitt durch die Fragmentverteilung $f(x, y, z)$ entlang der xy -Ebene. Dieser wird bei der Matrix-Methode in konzentrische Kreise mit Radien r ($R_{k-1} > r > R_k$, $k = 1 \dots N$) eingeteilt, wobei die Intensität s_k innerhalb eines Rings aufgrund der Zylindersymmetrie konstant ist. Diese diskrete Intensitätsverteilung entspricht der kontinuierlichen Verteilung $s(r)$ aus Gleichung (4.5). Die Projektion auf die xz -Ebene ergibt eine Zeile im Ion-Image, bei der jeweils betrachteten z -Koordinate. Die resultierenden Intensitätswerte bei den verschiedenen Radien R_k werden in Analogie zu Gleichung (4.5) mit g_k bezeichnet.

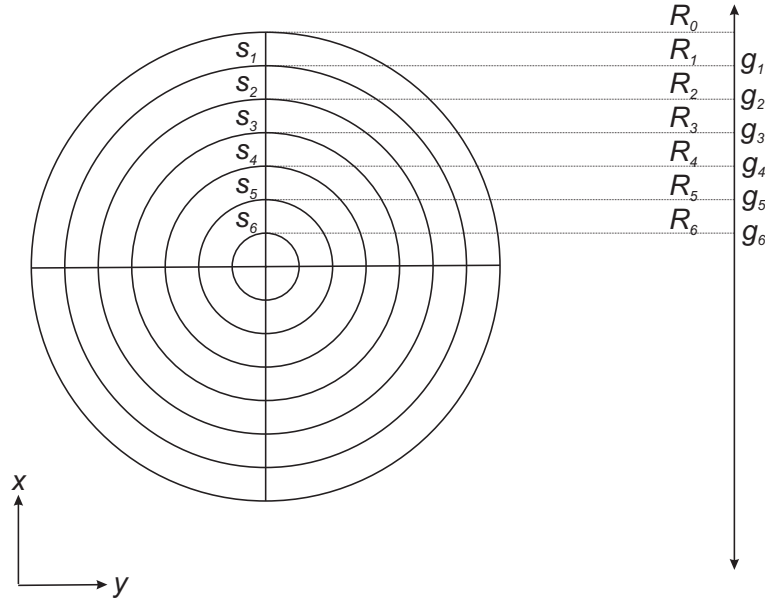


Abb. 4.2: Abel-Inversion mit der Matrix-Methode.

Einfache geometrische Überlegungen ergeben, dass die Intensitäten g_k der Projektion aus den Intensitäten s_i der rotationssymmetrischen Verteilung wie folgt berechnet werden können:

$$g_k = \sum_{i=1}^k 2 \cdot \underbrace{\left(\sqrt{R_{i-1}^2 - R_k^2} - \sqrt{R_i^2 - R_k^2} \right)}_{a_{ik}} s_i \quad (4.6)$$

Die Terme, die nur Differenzen der Radien R enthalten, werden je nach Indizes i und k im Folgenden als a_{ik} bezeichnet. Die Summe in Gleichung (4.6) entspricht einem linearen Gleichungssystem aus N Gleichungen zur Bestimmung der einzelnen s_i Werte. Dieses kann in Matrixdarstellung wie folgt formuliert werden:

$$\begin{pmatrix} g_1 \\ g_2 \\ \vdots \\ g_N \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} a_{11} & 0 & 0 & \cdots & 0 \\ a_{12} & a_{22} & 0 & \cdots & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & & \vdots \\ a_{1N} & a_{2N} & a_{3N} & \cdots & a_{NN} \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} s_1 \\ s_2 \\ \vdots \\ s_N \end{pmatrix} \quad (4.7)$$

Der Vektor \vec{G} der Projektionswerte g_k ergibt sich somit aus der Multiplikation des Vektors \vec{S} der s_i Werte mit der Matrix \bar{A} der Koeffizienten a_{ik} .

$$\vec{G} = \bar{A} \cdot \vec{S} \quad (4.8)$$

Mit Gleichung (4.8) kann die Abel-Transformation einer rotationssymmetrischen Verteilung $s(r)$ ermittelt werden. Die inverse Abel-Transformation, die zur Auswertung der Ion-Imaging Bilder benötigt wird, lässt sich als Produkt der inversen Koeffizientenmatrix \bar{A} mit der gemessenen Verteilung \vec{G} berechnen:

$$\vec{S} = \bar{A}^{-1} \cdot \vec{G} \quad (4.9)$$

Da es sich bei der Matrix \bar{A} um eine untere Dreiecksmatrix handelt, kann der Vektor \vec{S} auch ohne Inversion von \bar{A} durch sukzessive Substitution berechnet werden. Problematisch ist jedoch, dass es sich bei \bar{A} um eine nahezu singuläre Matrix handelt.

Wie bei allen anderen Inversionsverfahren muss das analysierte Bild bei der Matrix-Methode möglichst genau zentriert vorliegen. Um dies zu gewährleisten wurde zunächst der Schwerpunkt des Bildes mit Hilfe eines Computerprogramms berechnet. Nach der Zentrierung wurde das Bild durch ein weiteres selbst geschriebenes Programm, welches den Produktvektor \vec{S} zeilenweise für das ganze Bild berechnet, invertiert. Aufgrund der Zylindersymmetrie sollten beide Hälften des Bildes jeweils zum selben Datensatz führen. In der Praxis wurden stets beide Hälften getrennt voneinander invertiert und ausgewertet. In Abbildung 4.3(a) ist ein Ion-Image von NO Fragmenten aus der S_2 Photolyse von t-Butylnitrit dargestellt. Das Bild ist die Summe von 15000 Einzelbildern. Abbildung 4.3(b) zeigt die mit der Matrix-Methode berechnete Abel-invertierte Fragmentverteilung. In der verwendeten warm/kalt-Darstellung korrespondieren rote Bereiche

mit hohen Signalintensitäten, in blauen und schwarzen Regionen werden nur wenige Ionen detektiert. Die Artefakte in der Mitte des invertierten Bildes sind eine Folge des Rauschens im Ion-Image und treten auch bei anderen Inversionsverfahren auf. Glättet man das Image vor der Inversion, so nimmt die Intensität dieser Artefakte stark ab. Abbildung 4.3(a) zeigt das nicht geglättete Ion-Image.

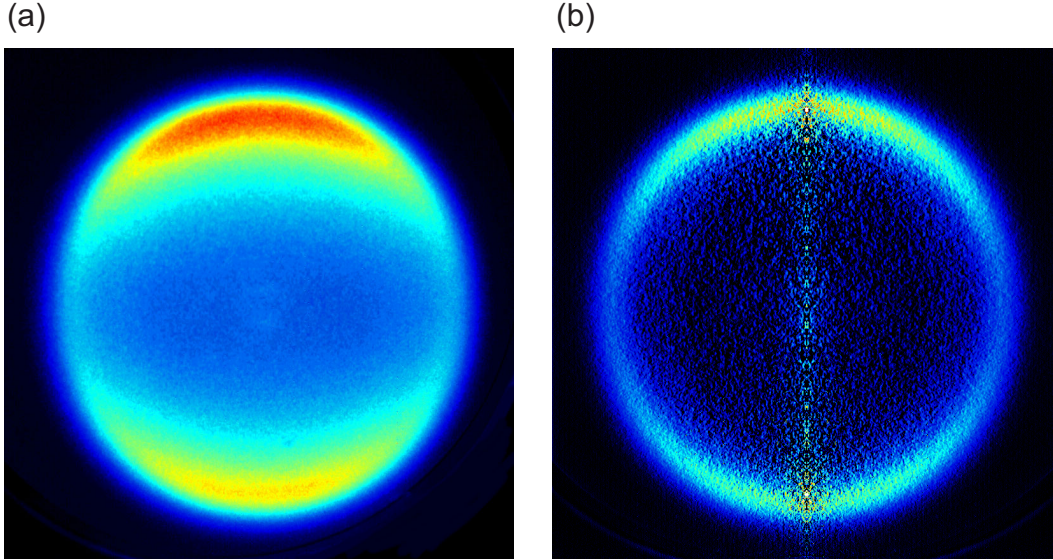


Abb. 4.3: (a) Ion-Image von NO Fragmenten im Zustand $^2\Pi_{1/2}$ ($v''=0$, $j''=58.5$) aus der S_2 Photolyse von t-Butylnitrit ($\lambda_{ph}=221.4$ nm, $p_{st}(\text{He})=500$ mbar). (b) Abel-Inversion von (a) mit der Matrix-Methode.

4.1.2 Fourier-Hankel Verfahren

In der Literatur wird eine Reihe von weiteren Abel-Inversionsverfahren mit ihren verschiedenen Vor- und Nachteilen beschrieben [70]. Im Folgenden wird lediglich auf die in der Praxis häufig verwendete Fourier-Hankel Methode eingegangen [86]. Die Fourier-Transformation $F\{g(x)\}$ von Gleichung (4.3) kann wie folgt formuliert werden:

$$F\{g(x)\} = \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} s(\sqrt{x^2 + y^2}) \exp(-2\pi i x q) dx dy \quad (4.10)$$

Die Bessel Funktion nullter Ordnung J_0 lautet:

$$J_0(z) = \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} \exp(-iz \cos \theta) d\theta \quad (4.11)$$

Nach Transformation in Polarkoordinaten kann diese Formel in Gleichung (4.10) eingesetzt werden. Es ergibt sich folgender Ausdruck:

$$F\{g(x)\} = 2\pi \int_0^\infty r s(r) J_0(2\pi r q) dr \quad (4.12)$$

Die rechte Seite von Gleichung (4.12) ist eine (inverse) Hankel–Transformation nullter Ordnung $H[s(r)]$ der Funktion $s(r)$. Die Verteilung $s(r)$ kann also durch Fourier–Transformation und anschließende Hankel–Transformation aus $g(x)$ ermittelt werden:

$$s(r) = H[F\{g(x)\}] \quad (4.13)$$

4.1.3 Abel–Inversion einer Gauß–Verteilung

Bei den Messungen zur Photolyse von Nitrosobenzol in Abschnitt 7.2.2 dieser Arbeit werden näherungsweise gaußförmige Fragmentverteilungen im Ion–Image beobachtet. Im Folgenden soll deswegen kurz auf den speziellen Fall der Abel–Inversion einer Gauß–Funktion $f(x)$ mit Mittelwert 0, Standardabweichung σ und Fläche A eingegangen werden [66]:

$$f(x) = \frac{A}{\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{x^2}{2\sigma^2}\right) \quad (4.14)$$

Die Anwendung der Abel–Inversion führt zu folgendem Ausdruck:

$$s(r) = \frac{A}{\sigma^3\sqrt{2\pi^3}} \int_r^\infty dx \exp\left(-\frac{x^2}{2\sigma^2}\right) \frac{x}{\sqrt{x^2 - r^2}} \quad (4.15)$$

Dieser kann mit Hilfe der Substitution $y = \sqrt{x^2 - r^2}$ gelöst werden, und es ergibt sich:

$$s(r) = \frac{A}{\sigma^3\sqrt{2\pi^3}} \int_0^\infty dy \exp\left(-\frac{r^2 + y^2}{2\sigma^2}\right) \quad (4.16)$$

$$= \frac{A}{\sigma^2\pi} \exp\left(-\frac{r^2}{2\sigma^2}\right) \quad (4.17)$$

Die Abel–Inversion $s(r)$ einer Gauß–Funktion $f(x)$ ist also wieder eine Gauß–Funktion mit Mittelwert 0, Standardabweichung σ und der skalierten Fläche:

$$\tilde{A} = \frac{A}{\sigma} \sqrt{\frac{2}{\pi}} \quad (4.18)$$

4.2 Geschwindigkeits- und Winkelverteilung der Fragmente

Aus der durch Abel-Inversion rekonstruierten dreidimensionalen Fragmentverteilung $f(x, y, z)$ kann die Geschwindigkeitsverteilung $p(v)$ und die Winkelverteilung $q(\cos \theta)$ der detektierten Fragmente bestimmt werden.

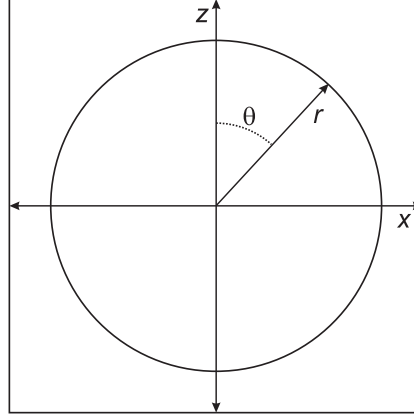


Abb. 4.4: Schnitt durch die dreidimensionale Fragmentverteilung $f(x, y, z)$ entlang der xz -Ebene. Fragmente mit identischem Betrag des Geschwindigkeitsvektors \mathbf{v} liegen auf einem Kreis mit Radius r um den Schwerpunkt der Verteilung.

Betrachtet man einen Schnitt durch $f(x, y, z)$ bei $y = 0$, so liegen alle Fragmente mit gleicher Geschwindigkeit v auf einem Kreis mit Radius r um den Schwerpunkt der Verteilung. Der Radius ist direkt proportional zur Geschwindigkeit der Ionen, wobei die Proportionalitätskonstante k unter anderem vom Abstand d zwischen Detektor und Ionisationsort abhängt. In Kapitel 6.1.3 wird genauer auf die Bestimmung von k eingegangen. θ bezeichnet den Winkel zwischen dem Geschwindigkeitsvektor \mathbf{v} und dem elektrischen Feldvektor \mathbf{E} des z -polarisierten Photolyselasers.

Zur Ermittlung der Winkel- und Geschwindigkeitsverteilung wird $f(x, y, z)$ zunächst in eine v - $\cos \theta$ -Darstellung $g(v, \cos \theta, \varphi)$ transformiert [66]. Mit $\eta = \cos \theta$ gilt dabei:

$$\begin{aligned} x(v, \eta, \varphi) &= v \cdot \sqrt{1 - \eta^2} \cdot \cos \varphi \\ y(v, \eta, \varphi) &= v \cdot \sqrt{1 - \eta^2} \cdot \sin \varphi \\ z(v, \eta, \varphi) &= v \cdot \eta \end{aligned} \tag{4.19}$$

Die Koordinatentransformation wird wie folgt durchgeführt:

$$\begin{aligned}
 & \iiint f(x, y, z) \, dx \, dy \, dz = \\
 &= \iiint f(x(v, \eta, \varphi), y(v, \eta, \varphi), z(v, \eta, \varphi)) \left| \frac{\partial(x, y, z)}{\partial(v, \eta, \varphi)} \right| \, dv \, d\eta \, d\varphi = \\
 &= \iiint g(v, \eta, \varphi) \, v^2 \, dv \, d\eta \, d\varphi
 \end{aligned} \tag{4.20}$$

Die Integrationsgrenzen für v , η und φ betragen hierbei:

$$\begin{aligned}
 0 &< v < \infty \\
 -1 &< \eta < +1 \\
 0 &< \varphi < 2\pi
 \end{aligned}$$

Wegen der Zylindersymmetrie hängt $g(v, \eta, \varphi)$ nicht explizit von φ ab. Nach Integration über φ ergibt sich deshalb:

$$\iiint f(x, y, z) \, dx \, dy \, dz = \iint g(v, \eta) \, 2\pi v^2 \, dv \, d\eta \tag{4.21}$$

Winkel- und Geschwindigkeitskoordinate sind in der v - η -Darstellung orthogonal zueinander. Die entsprechenden Verteilungen $p(v)$ und $q(\eta)$ können durch Integration berechnet werden:

$$p(v) = \int_{-1}^1 2\pi v^2 \cdot g(v, \eta) \, d\eta \tag{4.22}$$

$$q(\eta) = \int_0^\infty 2\pi v^2 \cdot g(v, \eta) \, dv \tag{4.23}$$

Bei der Auswertung der Ion-Images wird die Abel-invertierte Verteilung in die v - $\cos \theta$ -Darstellung transformiert.

Als Beispiel ist in Abbildung 4.5 die Transformation der NO Verteilung aus Abbildung 4.3(b) dargestellt. Nach Gleichung (4.22) und (4.23) kann die Geschwindigkeits- bzw. Winkelverteilung als Summe über alle Spalten bzw. Summe über alle Zeilen direkt berechnet werden. Die wahrscheinlichste Geschwindigkeit der NO Fragmente beträgt in diesem Fall $v_{max} \approx 2560$ m/s. Bei der Bestimmung der Winkelverteilung wurden nicht alle Zeilen berücksichtigt, sondern es wurde nur über den Peak der Geschwindigkeitsverteilung integriert. Die Integrationsgrenzen wurden dabei auf 10% der maximalen Intensität festgesetzt. Der Anisotropie-Parameter β wurde aus einem Fit der Winkelverteilung mit dem

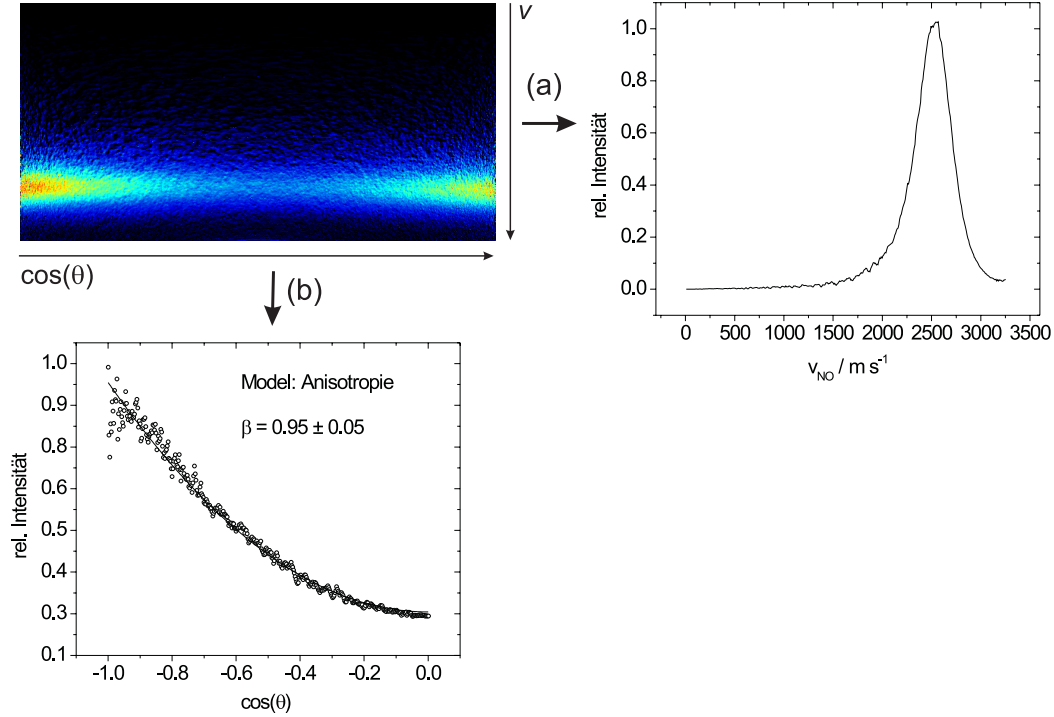


Abb. 4.5: v - $\cos \theta$ -Transformation der NO Verteilung aus Abbildung 4.3(b). Zusätzlich ist die resultierende (a) Geschwindigkeits- und (b) Winkelverteilung dargestellt. Die durchgezogene Linie in (b) ist ein Fit mit der Verteilungsfunktion aus Gleichung (2.6).

winkelabhängigen Term aus Gleichung (2.6) ermittelt. Es ergibt sich ein Wert $\beta = 0.95 \pm 0.05$. Zum Anpassen der Graphen wurde das Fit-Modul von Origin 6.1 [67] verwendet.

4.3 Zuordnung der REMPI-Spektren von NO

Bei den untersuchten Photodissoziationsreaktionen werden stets NO Fragmente als Produkte gebildet. Diese können durch 1+1 REMPI mit diskreten Wellenlängen zwischen 220 und 240 nm zustandsselektiv zu NO^+ ionisiert werden. Die aufgenommenen REMPI Spektren erlauben zum einen Rückschlüsse auf die Besetzung der Rotations- und Schwingungsniveaus (j'' , v'') der gebildeten NO Fragmente, zum anderen ermöglichen sie eine Zuordnung der Ion-Images zum

jeweils abgefragten rovibronischen Zustand. Im Folgenden soll kurz auf das Energieniveauschema des NO-Radikals sowie auf die bei der Ionisation angeregten Übergänge eingegangen werden.

NO ist eines der wenigen Hauptgruppen-Oxide mit ungerader Elektronenzahl. Aufgrund des ungepaarten Elektrons beträgt der Gesamtspin $S = 1/2$, d.h. es gibt zwei Einstellmöglichkeiten Σ des Elektronenspins bezüglich der Molekülachse ($\Sigma = \pm 1/2$). Im elektronischen Grundzustand ist die Projektion Λ des elektronischen Drehimpulsvektors auf die Kern-Kern Verbindungsachse $\Lambda = 1$. Aufgrund der Spin-Bahn Kopplung $\Omega = |\Lambda + \Sigma|$ ergeben sich daraus zwei mögliche Konfigurationen ${}^2\Pi_{1/2}$ (F_1) bzw. ${}^2\Pi_{3/2}$ (F_2) für den Grundzustand. Das Niveau mit $\Omega = 1/2$ liegt energetisch ungefähr 123 cm^{-1} tiefer als der $\Omega = 3/2$ Zustand. Für kleine Rotationsquantenzahlen j'' folgt der Grundzustand dem ersten Hundschen Kopplungsfall (Hundscher Fall a), d.h. die Wechselwirkung der Molekülrotation mit der Elektronenbewegung ist schwach. Die Elektronenbewegung ist dagegen stark an die Molekülachse gekoppelt. Die Rotationsquantenzahl j'' kann in diesem Fall folgende Werte annehmen:

$$j'' = \Omega, \Omega + 1, \Omega + 2 \dots$$

Jeder dieser Zustände spaltet aufgrund des sogenannten Λ -type doublings in zwei Unterniveaus unterschiedlicher Symmetrie (+ oder -) auf.

Für den ersten elektronisch angeregten Zustand ${}^2\Sigma^+$ mit $\Lambda = 0$ und $\Sigma = \pm 1/2$ gilt der Hundsche Kopplungsfall b. Der Elektronenspin S ist dabei von der Kern-Kern Achse entkoppelt. Die Projektion Λ des elektronischen Drehimpulses auf die Kern-Kern Verbindungsachse koppelt mit dem Drehimpuls N der Molekülrotation zum Drehimpuls K . K und S bilden zusammen den Gesamtdrehimpuls des rotierenden Moleküls. Die Rotationsquantenzahl j'' kann die folgenden Werte annehmen:

$$j'' = (K + S), (K + S - 1), (K + S - 2), \dots, |K - S|$$

Im Fall des NO Radikals ergeben sich zu jedem K zwei Werte für j'' mit gleicher Symmetrie (+ oder -), entweder $j'' = K + 1/2$ oder $j'' = K - 1/2$. Für eine ausführlichere Beschreibung der Energiezustände des NO Radikals sei auf das Buch von Herzberg [35] verwiesen. Abbildung 4.6 zeigt das resultierende Energieniveauschema der elektronischen Grundzustände ${}^2\Pi_{1/2}$ bzw. ${}^2\Pi_{3/2}$ und des elektronisch angeregten ${}^2\Sigma^+$ Zustands. Unter Berücksichtigung verschiedener

Auswahlregeln für elektronische Übergänge ergeben sich insgesamt 12 mögliche Rotationszweige pro Schwingungszustand. 8 davon sind in Abbildung 4.6 eingezeichnet. Die angegebenen Indizes folgen aus den jeweiligen Anfangs- und Endzuständen F_1 oder F_2 . Beim 1+1 REMPI Prozess findet zunächst eine Anregung des NO Radikals von einem besetzten rovibronischen Niveau des elektronischen Grundzustands in ein unbesetztes Niveau des angeregten Zustands statt. Im Anschluss wird das Fragment durch ein zweites Photon gleicher Energie ionisiert. In dieser Arbeit wurden die möglichen Übergangsfrequenzen des NO Radikals für die verschiedenen Rotationszweige und Schwingungszustände mit Hilfe des Programms LIFBASE 1.6 [55] berechnet. Durch Vergleich der Rechnung mit den gemessenen Frequenzen konnten die einzelnen Peaks im REMPI Spektrum zugeordnet werden. Abbildung 4.7 zeigt ein Beispiel für die Zuordnung eines 1+1 REMPI Spektrums von NO aus der S_2 Photolyse von t-Butylnitrit. Zur Aufnahme des REMPI Spektrums wurde die CCD-Kamera durch eine Photomultiplier ersetzt und der Ionisationslaser über den zu untersuchenden Wellenlängenbereich gescannt. Die Zahlen in der Zuordnung entsprechen den Rotationsquantenzahlen j'' der Ausgangszustände.

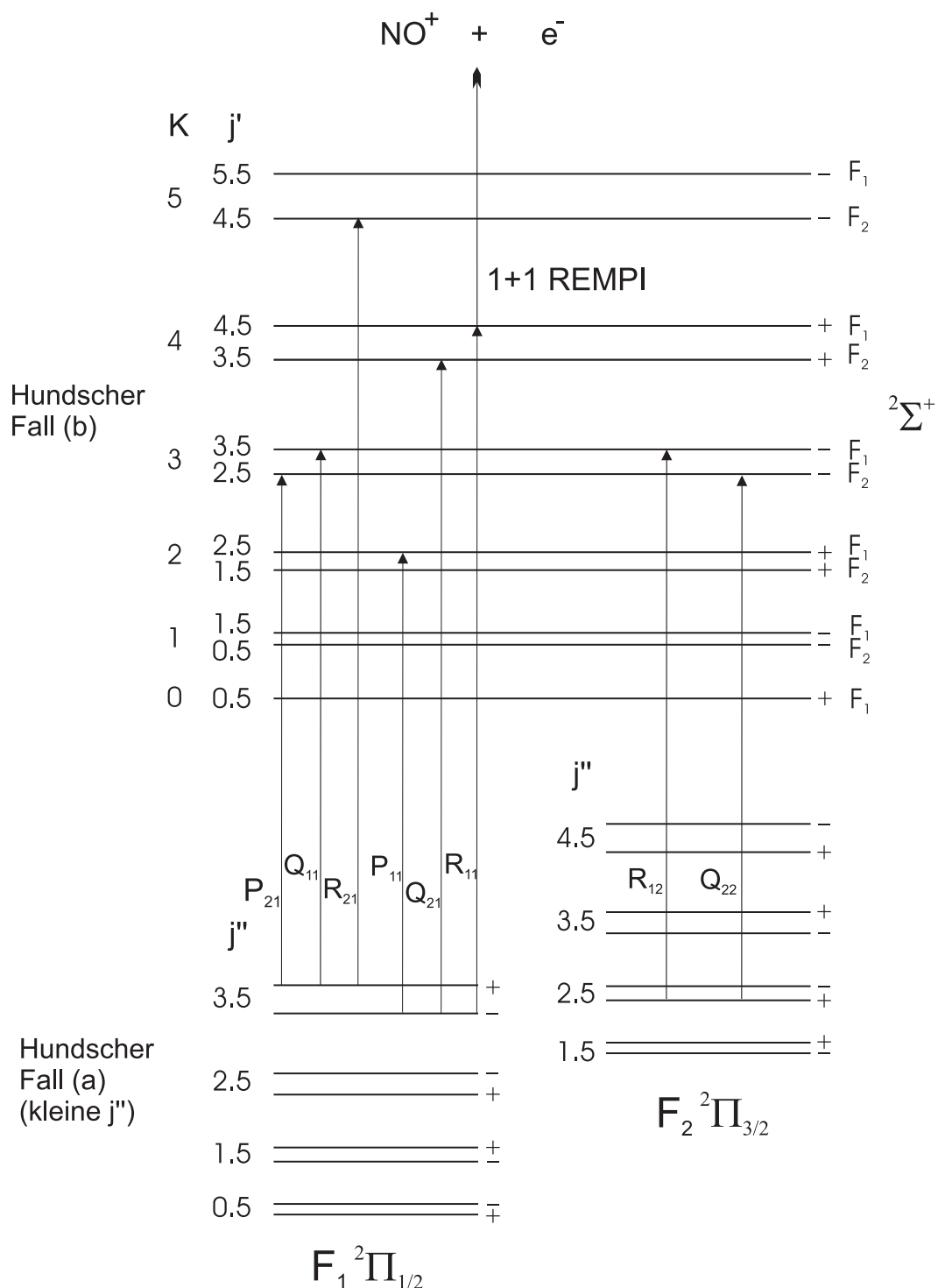
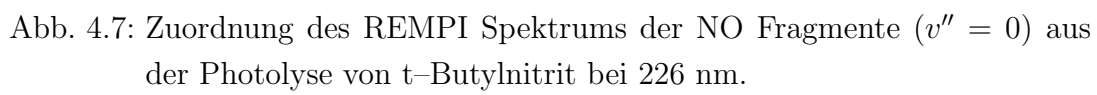


Abb. 4.6: Energieniveauschema des NO Radikals. Beim 1+1 REMPI wird zunächst in ein rovibronisches Niveaus des $2\Sigma^+$ Zustands angeregt. Die Ionisation zu NO^+ erfolgt durch ein zweites Photon gleicher Energie.



5 Konstruktion der Ion-Imaging Apparatur und Datenerfassung

5.1 Aufbau der Apparatur

In dieser Arbeit wurde eine Velocity-Map Ion-Imaging Apparatur zur Untersuchung von Photodissoziationsreaktionen aufgebaut. Als Grundlage diente ein Konstruktionsplan aus einer 2001 veröffentlichten Arbeit von Wrede et al [88]. Die neu aufgebaute Anordnung wurde in eine bereits bestehende Apparatur [2] zur Aufnahme von Flugzeit-Massenspektren (TOF-MS) integriert. Prinzipiell können dadurch mit einer Apparatur sowohl zeit- als auch orts aufgelöste Messungen durchgeführt werden. In Abbildung 5.1 ist der neu konstruierte Ion-Imaging Teil des Gesamtaufbaus schematisch dargestellt. In den folgenden Abschnitten wird auf die einzelnen Komponenten des Aufbaus genauer eingegangen. Im Anschluss folgt eine Beschreibung der Messablaufsteuerung und der Datenerfassung bei der Aufnahme von Ion-Images und REMPI-Spektren.

5.1.1 Vakuumkammern und Gaszufuhr

Der Gesamtaufbau der Ion-Imaging Apparatur setzt sich aus zwei Edelstahl-Vakuumkammern zusammen, die im Folgenden als Quellkammer bzw. Flugrohr bezeichnet werden. Zwischen den beiden Kammern befindet sich ein Skimmer mit einem Öffnungsdurchmesser von $d = 1$ mm. Die Messungen zur Photolyse von NO_2 und Nitrosobenzol wurden mit einem selbst hergestellten Skimmer aus Kupfer durchgeführt, für alle weiteren Experimente wurde ein gekauftes Modell (BeamDynamics) aus Nickel verwendet. Der Kupfer-Skimmer wurde durch elektrolytische Abscheidung von Kupfer auf eine geeignete Edelstahlform hergestellt (Anhang A).

Die beiden Vakuumkammern werden durch ein umfangreiches Pumpensystem evakuiert. Die zylindrische Quellkammer wird durch eine Vorpumpe P1 (TRI-

VAC D40 B, Leybold, 40 m³/h), eine Roots-Pumpe P2 (RUVAC WAU 251, Leybold, 253 m³/h) und eine Öl-Diffusionspumpe P4 (Edwards DI 3000, 3000 l/s) bepumpt. Im Inneren der Kammer werden dadurch Drücke von $p \approx 5 \cdot 10^{-6}$ mbar erreicht. Die Diffusionspumpe P4 kann durch ein druckluftbetriebenes Schieberventil V2 (DN 250 ISO K, VAT) von der Quellkammer abgetrennt werden. Um Verunreinigungen der Quellkammer mit Öl aus der Diffusionspumpe zu vermeiden, wurde zwischen Shutter-Ventil und Kammer eine wassergekühlte Schalendampfsperre (DN 250 ISO K, Leybold) montiert. Die Pumpen P1 bis P4 können durch eine, in früheren Arbeiten entwickelte, Pumpensteuerung ein und ausgeschaltet werden. Diese steuert auch die Öffnung der beiden Schieberventile V1 und V2. Der Druck im Flugrohr wird durch zwei Turbo-Molekularpumpen mit gemeinsamer Vorpumpe P3 (RV5 Drehschieberpumpe, Edwards) auf $p \approx 5 \cdot 10^{-8}$ mbar vermindert. Eine Pumpe T1 (Ext 255H, Edwards) befindet sich im vorderen Bereich nahe des Elektrodensatzes, die zweite Pumpe T2 (Ext 70H, Edwards) ist an der Detektorkammer montiert. Durch das Schieberventil V1 (GVC O25 P, Edwards) kann diese vom Rest der Apparatur abgetrennt werden. Beide Turbopumpen werden durch jeweils einen Controller von Edwards (EXC 120) gesteuert. An der Quellkammer befinden sich, bis auf die Verbindung zum Ion-Imaging Flugrohr, ausschließlich ISO-K Flansche. Im Flugrohr werden aufgrund der niedrigen Drücke nur CF-Flansche eingesetzt. Der Druck im Flugrohr und in der Quellkammer wird durch die Aktiv-Penning-Röhren VM1 und VM3 (AIM-X, Edwards), die Ionisationsmessröhre VM2 (Edwards) und die Pirani-Röhre VM4 (APG-L, Edwards) bestimmt. Die Messröhren werden von zwei Vakuumcontrollern (Edwards) gesteuert.

Der Überschall-Düsenstrahl wird durch eine gepulste Düse (General Valve No. 9) mit einem Düsendurchmesser von 0.5 mm erzeugt. Eine Zuleitung aus Edelstahl verbindet die Düse mit dem davorliegenden Ofenbehälter, in dem sich die zu untersuchende Probe befindet. Die Temperatur des Ofens und der Düse wird mit einem Thermoelement gemessen und kann an einem Temperaturcontroller (PMV Instrumentation) abgelesen und verändert werden. Die gesamte Anordnung aus Düse und Ofen lässt sich auf vier Edelstahlstiften innerhalb der Quellkammer in y -Richtung verschieben. Auf diese Weise können Abstände von ca. 0.5 bis 7 cm zwischen Düse und Skimmer eingestellt werden. Der elektrische Spannungspuls zum Öffnen der Düse, sowie deren Öffnungszeit lassen sich über eine externe Düsensteuerung (Elektronik Werkstatt Chemie) einstellen.

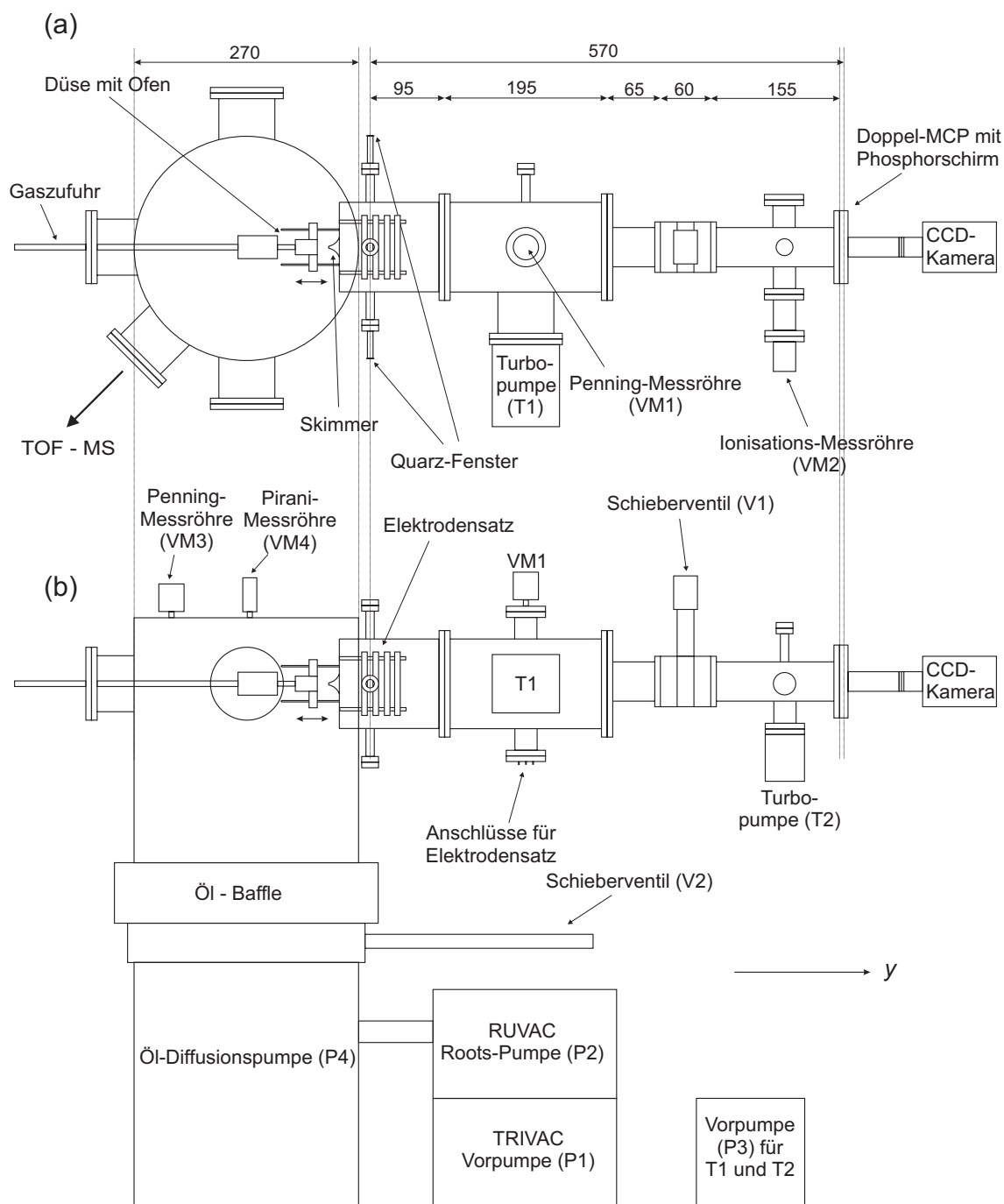


Abb. 5.1: Schematischer Gesamtaufbau der Velocity-Map Ion-Imaging Apparatur: (a) Ansicht von oben, (b) Ansicht von der Seite.

5.1.2 Elektrodensatz

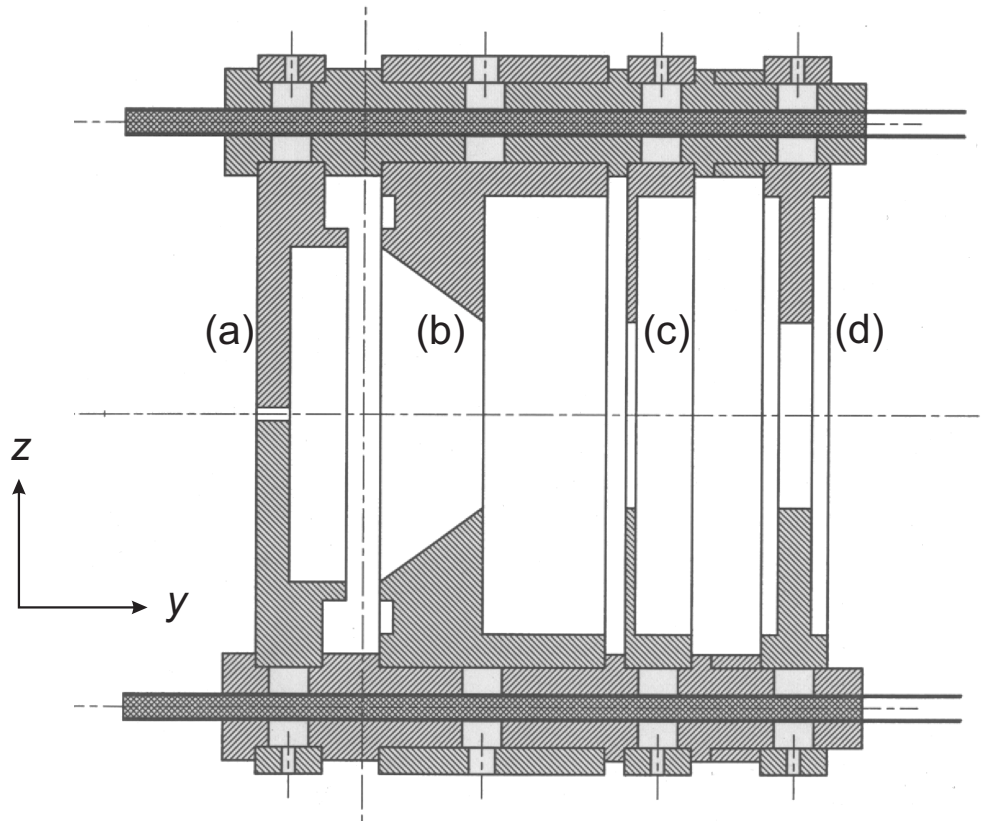


Abb. 5.2: Ionen-Optik, bestehend aus 4 zylindersymmetrischen Elektroden:
 (a) Repeller-, (b) Extractor-, (c) Lens-, (d) Ground-Elektrode.

Die Ionen-Optik ist ein wichtiger Bestandteil des Ion-Imaging Systems. Wie in Abbildung 5.2 dargestellt, besteht sie aus vier zylindersymmetrischen, zentrisch durchbohrten Edelstahl-Elektroden geeigneter Geometrie, die als (a) Repeller-, (b) Extractor-, (c) Lens- und (d) Ground-Elektrode bezeichnet werden. Die Elektroden sind auf vier Edelstahlstiften gehalten und im vorderen Teil des Flugrohrs montiert. Spannungsüberschläge zwischen den einzelnen Elektroden werden durch speziell geformte Nylonisolierungen verhindert. Alle Komponenten des Elektrodensatzes wurden anhand der in Anhang A abgebildeten Konstruktionspläne in der Feinmechanik Werkstatt Chemie der Universität Regensburg angefertigt. Die anliegenden Elektrodenpotentiale werden durch einen elektrischen Spannungsteiler (Elektronik Werkstatt Chemie) festgelegt. Die Ion-Imaging Messungen wurden mit festen Spannungsverhältnissen $U_R/U_E = 1.225$

und $U_R/U_L = 2.451$ zwischen Repeller- und Extractor- bzw. Repeller- und Lens-Electrode durchgeführt. Diese Verhältnisse resultieren aus Simulationen von Fragmenttrajektorien mit dem Programm SimIon 6.0 [77], siehe Abschnitt 6.1.3. Die Form der Elektroden entspricht mit kleineren Veränderungen den in [88] gemachten Vorgaben. Die Geometrie muss so gewählt werden, dass die Äquipotentiallinien des elektrischen Feldes den Molekularstrahl (y -Richtung) senkrecht schneiden. Ionisierte Photofragmente auf der Molekularstrahlachse werden dadurch vom elektrischen Feld ausschließlich in y -Richtung beschleunigt. Alle weiteren Geschwindigkeitskomponenten in x - oder z -Richtung sind somit eine Folge der Energieumverteilung während des Dissoziationsprozesses und können durch das Ion-Imaging Experiment quantifiziert werden. Wegen des endlichen Überlappvolumens von Photolyselaser und Düsenstrahl werden nicht nur Fragmente exakt auf der Molekularstrahlachse erzeugt. Idealerweise soll das elektrische Feld alle Fragmente mit identischem Geschwindigkeitsvektor \mathbf{v} unabhängig vom Ionisationsort auf den selben Punkt des Detektors fokussieren. Diese Eigenschaft des Feldes wird als Velocity-Mapping bezeichnet [26], die Ortsauflösung der Messung wird dadurch erhöht (siehe Abschnitt 6.1.3). Mit der Elektrodengeometrie aus Abbildung 5.2 und den oben genannten Spannungsverhältnissen erreicht man ein Velocity-Mapping bei einem Detektorabstand von ca. 570 mm.

5.1.3 Detektionssystem

Beim Ion-Imaging werden die gebildeten Photofragmente durch den Abfrage-laser ionisiert und anschließend im elektrischen Feld der Elektroden beschleunigt. Die positiv geladenen Ionen werden am Ende des Flugrohrs mit einer Kombination aus zwei Multichannelplates (MCP) und einem daran gekoppelten Phosphorschirm orts aufgelöst detektiert. Aufgrund ihrer hohen kinetischen Energie schlagen die auftreffenden Ionen Primärelektronen aus der Detektoroberfläche. Diese werden durch Spannungen von bis zu 2000 V innerhalb eines MCP-Kanals (Durchmesser $\approx 15 \mu\text{m}$) beschleunigt und lösen so eine Sekundärelektronenlawine aus. Am Phosphorschirm wird diese in sichtbares Licht umgewandelt und es entsteht ein Leuchtfleck beim jeweiligen Auftreffpunkt. Der verwendete Detektor (OD4061Z-V, Proxitronic), mit einem aktiven Durchmesser von 40 mm und einem Austrittsfenster aus Glas, ist in einen CF-100 Flansch integriert und kann so am Ende der Flugstrecke montiert werden. Laut Herstel-

ler liegt der Verstärkungsfaktor des Doppel-MCP's für eine Gesamtspannung von 1700 V zwischen den Detektorplatten bei ca. 10^5 . In dieser Arbeit wurde meistens mit einer Spannung von 1500 V gearbeitet. Der verwendete Phosphorschirm P43 emittiert vor allem im Grünen ($\lambda_{max} = 545 \text{ nm}$) mit einer Effizienz von ca. 95 Photonen pro Elektron. Seine Abklingzeit auf 10% der Anfangsintensität liegt bei ca. 1 ms. Die Spannung des Phosphorschirms betrug bei allen Ion-Imaging Experimenten 5500 V. Bei den Messungen zur NO_2 und zur Nitrosobenzol Photodissoziation wurde der MCP-Detektor kontinuierlich betrieben, d.h. es wurden alle ankommenden Ionen, unabhängig von der Flugzeit, mit derselben Spannung verstärkt. Dies ist vor allem dann problematisch, wenn beim Dissoziations- bzw. Ionisationsprozess neben dem zu detektierenden Fragment weitere Produkte oder Ausgangsmoleküle ionisiert werden. Diese treffen ebenfalls auf den Detektor und Überlagern das zu detektierende Ionensignal. Aufgrund unterschiedlicher Masse m haben die störenden Ionen jedoch im Allgemeinen andere Flugzeiten t als die NO Fragmente. Die Beziehung zwischen m und t kann mit der Ladung q der Ionen und der Gesamtabzugsspannung U_R vereinfacht durch folgende Gleichung ausgedrückt werden:

$$t = k \sqrt{\frac{m}{qU_R}} \quad (5.1)$$

Die Proportionalitätskonstante k hängt von der Flugstrecke der Ionen ab und ist deshalb charakteristisch für den verwendeten Aufbau. Der komplexe Feldlinienverlauf im Inneren des Elektrodensatzes wird nicht berücksichtigt, da die Flugzeit nur von der Gesamtabzugsspannung und nicht von den Spannungsverhältnissen der einzelnen Elektroden abhängt. Näherungsweise kann angenommen werden, dass die Beschleunigung der Ionen schon am Ionisationsort abgeschlossen ist und keine weitere Beschleunigung in y -Richtung erfolgt. Bei identischer Abzugsspannung U_R , identischer Ladung q und gleichem k gilt für das Verhältnis der Flugzeiten von NO^+ Ionen zu Ionen mit anderer Masse m_x :

$$\frac{t_{\text{NO}}}{t_x} = \sqrt{\frac{m_{\text{NO}}}{m_x}} \quad (5.2)$$

Aus einer typischen Flugzeit $t_{\text{NO}} = 8.0 \text{ } \mu\text{s}$ resultiert für Fragmente mit doppelter Masse $m_x = 2 \cdot m_{\text{NO}}$ eine Flugzeitdifferenz $\Delta t_{\text{NO}-x} = 3.3 \text{ } \mu\text{s}$. Zur selektiven Detektion des NO^+ Signals wird der Detektor gepulst betrieben. Im obigen Beispiel müsste das MCP ca. 7-8 μs nach der Ionisation eingeschaltet und spätestens nach ungefähr 11 μs wieder ausgeschaltet werden. In der Praxis wird dies durch

eine PC-gesteuerte Gate-Elektronik (Elektronik-Werkstatt Chemie) und einen schnellen Hochspannungsschalter (Behlke) realisiert. Die Verstärkungsspannung am Ausgang des Doppel-MCP's wird nur bei Ankunft von NO Fragmenten eingeschaltet. Die restliche Zeit liegt der Ausgang auf Masse, d.h. Signale von Ionen mit anderen Flugzeiten werden nicht verstärkt. Die Gate-Elektronik wurde bei den Messungen zur t-Butylnitrit Photolyse implementiert. Die Verzögerungszeit und die Breite des Gates werden mit Hilfe eines Terminal-Programms, über die serielle Schnittstelle, an die Gate-Elektronik übertragen.

Das Ion-Image wird mit einer CCD-Kamera (Imager 3, long exposure version, LaVision) durch ein Objektiv (XENON 25/0.95, Schneider-Kreuznach) aufgenommen. Die maximale Auflösung der Kamera beträgt 1280x1024 Pixel, die minimale Belichtungszeit liegt bei 1 ms. Ein Bild in höchster Auflösung kann innerhalb von 121.5 ms von der verwendeten Framegrabber-Karte ausgelesen werden. Verringert man die Auflösung auf 640x480 Pixel, so beträgt die Auslesezeit nur noch 32 ms. Bei den durchgeführten Messungen wurde die Kamera nach jedem Laserschuss ausgelesen und die erhaltenen Bilder aufsummiert. Als Messrechner wurde ein Pentium III mit einer Taktfrequenz von 800 MHz und 256 MB Speicher verwendet.

5.1.4 Lasersystem und optischer Aufbau

Abhängig von der Photolyse- und Ionisationswellenlänge können die Ion-Imaging Experimente mit einem oder zwei Farbstofflasern durchgeführt werden. Verwendet man zwei Laser, so wird der Photolyselaser (LPD 3002E, Lambda Physik) und der Abfragelaser (FL 3002E, Lambda Physik) von einem gemeinsamen XeCl-Excimerlaser (Lextra 200, Lambda Physik) gepumpt. Der zeitliche Jitter zwischen den beiden Laserpulsen kann auf diese Weise minimiert werden. Beide Laser werden mit Hilfe von Umlenkprismen (Quarz, Linos) und Spiegeln (Linios) in Richtung Eintrittsfenster der Ion-Imaging Apparatur gelenkt. Aufgrund unterschiedlicher Wegstrecken bis zum Kreuzungspunkt mit dem Molekularstrahl erfolgt die Photolyse ungefähr 10 ns vor der Abfrage des NO Fragments. Ein Teil der Photolyse-Laserstrahlung wird an einer Quarzplatte ausgekoppelt und mit einer Photodiode detektiert. Das Signal der Diode wurde zur Energienormierung der REMPI-Spektren und zum Vergleich einzelner Laserintensitäten verwendet. Typische Pulsenergien beider Laserstrahlen lagen bei 20 bis 40 μJ . Die Polarisationsrichtung des Dissoziationslasers kann durch einen

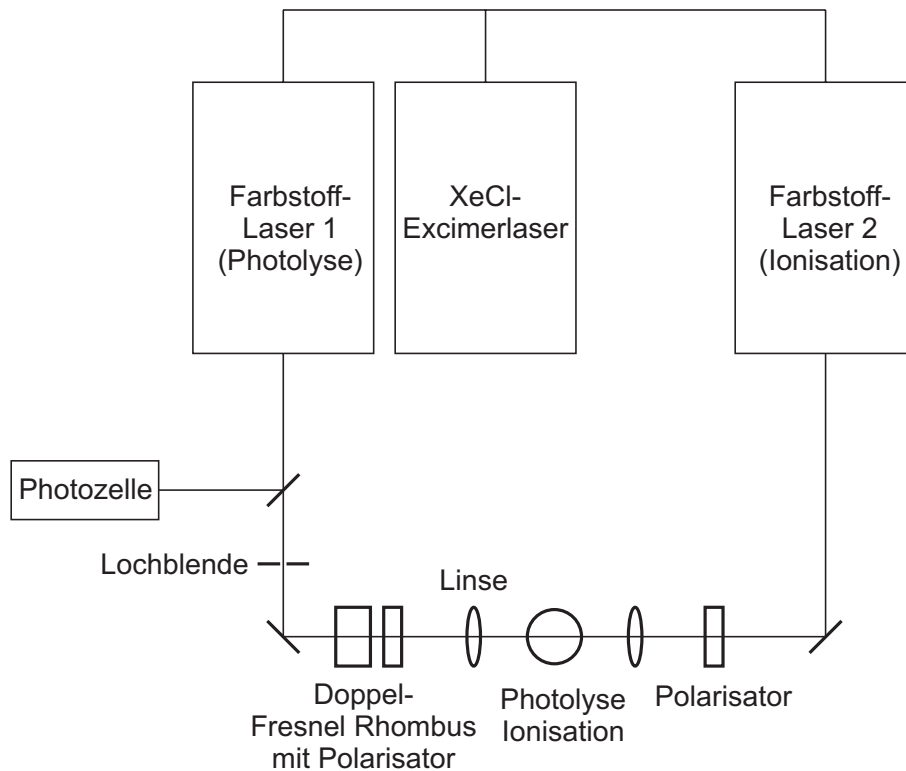


Abb. 5.3: Optischer Aufbau für Ion-Imaging Experimente, bei denen zwei Farbstofflaser eingesetzt wurden.

Doppel-Fresnel Rhombus (Halle) und einen Glan-Polarisator (Linos) verändert werden. Bei den Ion-Imaging Messungen war der Photolyselaser senkrecht zur Richtung des Molekularstrahls und parallel zur Fläche des MCP's polarisiert. Die Polarisationsrichtung des Abfragelasers wurde durch einen zweiten Polarisator (Linos) in gleicher Weise orientiert. Da zur Photolyse bzw. zur Mehrphotonenionisation in der Regel hohe Photendichten nötig sind, werden beide Laser durch Quarz-Linsen ($f = 400$ mm, Linos) so fokussiert, dass die Foci untereinander und mit dem Molekularstrahl überlappen. Die gebildeten NO Fragmente wurden über einen 1+1 REMPI Prozess mit Wellenlängen zwischen 220 und 240 nm ionisiert. Für diesen kurzwelligen Wellenlängenbereich existieren keine geeigneten Laserfarbstoffe. Der Ionisationslaser wurde deswegen mit einem langwelligeren Laserfarbstoff, wie z.B. Coumarin 120, betrieben und durch einen BBO-II Kristalls frequenzverdoppelt. Die Fundamentalfrequenz wurde durch ei-

ne Kombination aus 4 Pellin–Broca Prismen abgetrennt. Die Experimente zur Photodissoziation von t–Butylnitrit im S_2 Zustand wurden mit einem einzelnen Farbstofflaser (FL 3002E, Lambda Physik) durchgeführt, da Photolyse und Ionisation im selben Wellenlängenintervall liegen. Als Pumplaser diene in diesem Fall ein anderer XeCl–Excimerlaser (Lextra 100, Lambda Physik).

5.2 Datenerfassung

5.2.1 Aufnahme von Ion Images

Der zeitliche Ablauf einer Ion–Imaging Messung ist in Abbildung 5.4 schematisch dargestellt. Am Anfang des Experiments generiert die Düsensteuerung (Elektronik Werkstatt Chemie) einen elektrischen Puls zur Öffnung der Düse für die Überschall–Expansion. Ungefähr 4 ms später werden gleichzeitig Triggerpulse an den Pumplaser und eine TTL–IO Karte im Computer PC1 (Intel Pentium III, 800 MHz, 256 MB) zur Steuerung der CCD–Kamera gesendet. Das Signal an den Excimerlaser dient zusätzlich als Triggersignal für die Gate–Elektronik des MCP’s. Die Verzögerung bis zum Einschalten der MCP–Verstärkung relativ zu diesem Signal und die Breite des Gates werden über ein Terminal–Programm am PC1 eingestellt und über die serielle Schnittstelle an die Gate–Elektronik weitergegeben. Je nach untersuchtem Molekül werden ein oder zwei Farbstofflaser (Laser1 und Laser2) vom Excimerlaser gepumpt. Am Ort der Photolyse haben die beiden Laser aufgrund unterschiedlicher Wegstrecken eine zeitliche Verzögerung von ca. 9 ns, d.h. die Photolyse erfolgt kurz vor der Ionisation. Ungefähr 5 μ s nach dem Abfeuern von Laser1 generiert die TTL–IO Karte in PC1 einen TTL–Puls an die CCD–Kamera zur Aufnahme eines Ion–Images. Am PC1 kann mit der DaVis 6.0.4 [18] Software die Belichtungszeit, sowie eine eventuell gewünschte weitere Verzögerungszeit bis zur Aufnahme des Bildes eingestellt werden. Die Belichtungszeit des CCD–Chips wurde auf 10 ms festgelegt. Nach Ablauf der in der Gate–Elektronik eingestellten Verzögerungszeit, die im wesentlichen der Flugzeit der Ionen entspricht, wird über den Hochspannungsschalter eine Spannung am MCP–Ausgang angelegt, d.h. die Verstärkung des Ionensignals aktiviert. Das resultierende Ion–Image wird von der CCD–Kamera aufgenommen und bei höchster Auflösung innerhalb von ca. 121 ms über eine Framegrabber–Karte in PC1 ausgelesen. Der Messzyklus wird mehrmals wiederholt, wobei jeweils ein Ion–Image aufgenommen und zur Summe der bisherigen

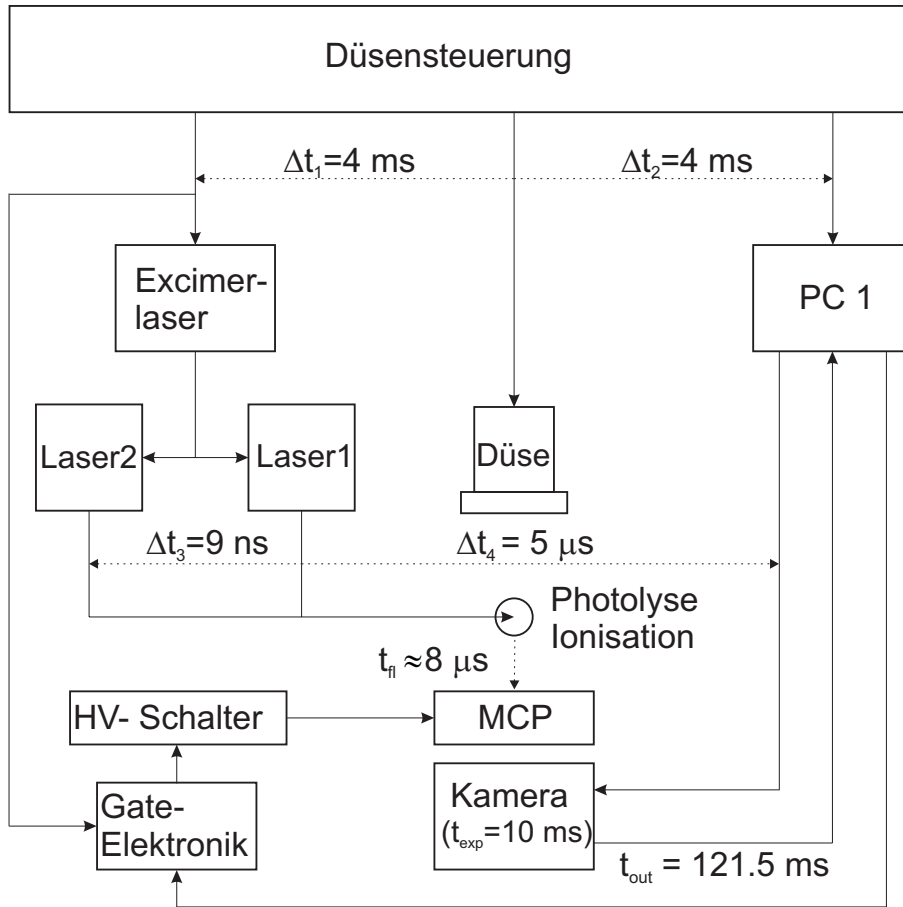


Abb. 5.4: Schematische Darstellung der Messablaufsteuerung und der Datenerfassung bei einer Ion-Imaging Messung.

Bilder hinzuaddiert wird. Die DaVis Software übernimmt diese Summation und die Speicherung des resultierenden Gesamtbildes. Die Repetitionsrate betrug bei allen Messungen abhängig vom Stagnationsdruck 2-5 Hz. Bei größeren Frequenzen erhöhte sich der Druck im Flugrohr auf über 10^{-6} mbar. Da der MCP-Detektor nicht bei Drücken größer als 10^{-6} mbar betrieben werden darf, wurde die Repetitionsrate entsprechend angepasst. Während der gesamten Messung wird der Abfragelaser über das Dopplerprofil des bei der Ionisation angeregten Übergangs gescannt. Fragmente die in verschiedene Richtungen fliegen, können dadurch mit der selben Wahrscheinlichkeit ionisiert werden. Das Scannen des Lasers ist notwendig, da die Dopplerverbreiterung bei schnellen Fragmenten größer als die Linienbreite des Abfragelasers werden kann.

5.2.2 Aufnahme von 1+1 REMPI Spektren

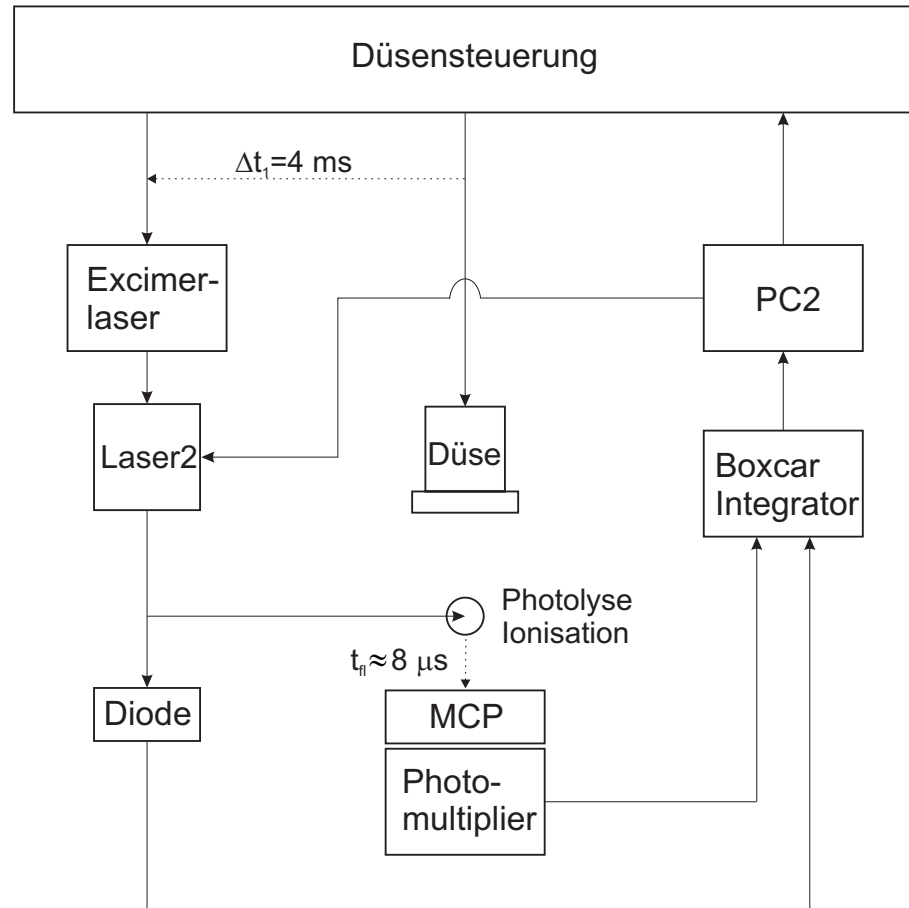


Abb. 5.5: Schematische Darstellung der Messablaufsteuerung und der Datenerfassung bei der Aufnahme von REMPI Spektren.

Bei der Aufnahme von REMPI Spektren wird die Gesamtintensität des Phosphorschirms mit Hilfe eines Photomultipliers (Thorn Emi RFIB289) detektiert. Am Anfang eines Messzyklus wird von einem Messprogramm in PC2 (Intel 486) ein Triggersignal an die Düsensteuerung generiert. Diese sendet im Anschluss einen elektrischen Puls an die Düse sowie 4 ms später an den Excimerlaser. Der Excimerlaser pumpt im einfachsten Fall nur einen Farbstofflaser, der sowohl die Photolyse als auch die Ionisation übernimmt. Natürlich kann die Messung auch mit zwei Lasern durchgeführt werden. Die Wellenlänge des Ionisationslasers wird über das Steuerprogramm an PC2 festgelegt. Die jeweilige Photolyse-Energie wird mit Hilfe einer Photodiode detektiert, an einem Boxcar-Integrator

(SRS 245, Stanford Research Systems) integriert und über eine A/D-Wandler (SR 245) an PC2 weitergegeben. Das integrale Ionensignal des Phosphorschirms wird über einen weiteren Boxcar Integrator verarbeitet und am PC2 aufgezeichnet. Der Zyklus wird bei fester Wellenlänge des Ionisationslasers n -mal durchlaufen, wobei n im Messprogramm auf PC2 definiert werden kann. Die n Intensitätswerte werden gemittelt und am PC2 gespeichert. Im Anschluss wird die Wellenlänge des Abfragelasers verändert und der Prozess beginnt von vorne.

6 Charakterisierung der Ion-Imaging Apparatur

6.1 Computersimulationen mit SimIon 6.0

Mit der Software SimIon 6.0 [77] kann das elektrische Feld einer oder mehrerer Elektroden mit nahezu beliebiger Geometrie für vorgegebene Elektrodenpotentiale berechnet werden. Desweiteren können Flugbahnen geladener Teilchen mit Masse m , Ladung q und Anfangsgeschwindigkeitsvektor \mathbf{v} im berechneten Feld simuliert werden. Aus diesem Grund eignet sich SimIon sehr gut zur Simulation der Funktionsweise und der Leistungsfähigkeit der neu aufgebauten Ion-Imaging Apparatur. Solche Simulationen wurden zur Optimierung des Velocity-Mappings und zur Kalibrierung des Aufbaus herangezogen. SimIon benötigt zur Berechnung der elektrischen Feldstärken einen möglichst genauen Plan der Elektrodengeometrie und Anordnung. Dieser wurde mit Hilfe des integrierten Zeichenprogramms entsprechend den Vorgaben aus [88] erstellt. Nach Eingabe der Elektrodenpotentiale berechnet SimIon den Verlauf der elektrischen Feldlinien bzw. der Äquipotentiallinien. Aus fertigungstechnischen Gründen wurde die in [88] abgebildete Ionen-Optik leicht modifiziert. Der Verlauf der Äquipotentiallinien änderte sich dadurch nicht. Abbildung 6.1 zeigt berechnete Äquipotentiallinien für vorgegebene Elektrodenpotentiale $U_R = 2000$ V, $U_E = 1633$ V und $U_L = 816$ V der Repeller-, Extractor- und Lens-Elektrode. Die Ground-Elektrode liegt auf Erdpotential. Neben dem Äquipotentiallinienverlauf sind die Flugbahnen von fünf NO^+ Ionen mit unterschiedlicher Anfangsgeschwindigkeit v_z dargestellt. Der Geschwindigkeitsvektor \mathbf{v} ist jeweils in z -Richtung orientiert. Die Ionen werden auf der Molekularstrahlachse bei $y=0$, $z=0$ erzeugt. Je höher ihre Startenergie E_{kin}^z , desto größer ist die Ablenkung in z -Richtung bei vorgegebenem Abstand y vom Ionisationsort. Man kann somit den Durchmesser des Bildes auf dem Detektor im Abstand $y_D \approx 570$ mm für

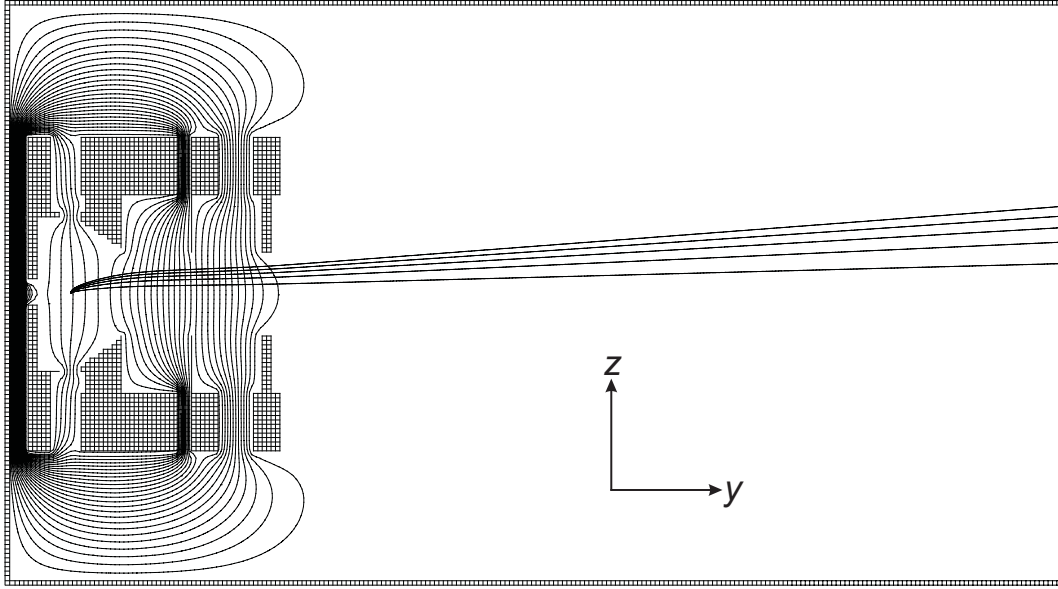


Abb. 6.1: Verlauf der elektrischen Äquipotentiallinien bei den Elektrodenpotentialen $U_R = 2000$ V, $U_E = 1633$ V, $U_L = 816$ V und Flugbahnen von fünf NO^+ Ionen ($m = 30$ u) mit unterschiedlichen Startenergien in z -Richtung ($E_{kin}^z = 0.5 - 3.0$ eV).

die gegebene Gesamtabzugsspannung U_R und die jeweilige Startgeschwindigkeit der Fragmente abschätzen. Ionen ohne Anfangsgeschwindigkeitskomponente in z oder x -Richtung treffen genau in der Mitte des Detektors auf, da die Beschleunigung durch das elektrische Feld auf der Molekularstrahlachse ausschließlich in y -Richtung erfolgt.

6.1.1 Bestimmung der Flugzeiten von NO^+ Ionen

Die Flugzeit der ionisierten Fragmente hängt nach Gleichung (5.1) bei festem Detektorabstand d nur von ihrer Masse m , ihrer Ladung q und der Gesamtabzugsspannung U_R ab. Die Spannungsverhältnisse der einzelnen Elektroden spielen keine Rolle. Für den gepulsten Betrieb des MCP-Detektors müssen die Flugzeiten der NO^+ Ionen bei unterschiedlichen Abzugsspannungen U_R bekannt sein. Sie können durch Simulation ermittelt werden. Aus der Düsenstrahlexpansion besitzen die Fragmente eine Anfangsgeschwindigkeit $v_y^0 \approx 1000$ m/s in y -Richtung. Um die Flugzeiten möglichst genau zu bestimmen, wurde dies bei der Simulation berücksichtigt. Bei einer Anfangsgeschwindigkeit $v_y^0 = 1000$ m/s und

U_R / V	t_{sim} / μ S	t_{exp} / μ S	t_{exp}^{korr} / μ S
1000	8.68	9.14	8.65
1500	7.09	7.55	7.06
2000	6.15	6.60	6.11
2500	5.50	6.00	5.51
3000	5.02	5.48	4.99

Tab. 6.1: Vergleich von simulierten Flugzeiten t_{sim} und realen Flugzeiten t_{exp}^{korr} von NO^+ Ionen aus der S_2 Photodissoziation von t-Butylnitrit. Die experimentell bestimmten Zeitabstände t_{exp} wurden aufgrund der endlichen Schaltzeit des Thyratrons und des Hochspannungsschalters um $0.49 \mu\text{s}$ korrigiert (t_{exp}^{korr}) (siehe Text).

einer Abzugsspannung von 1000 V verringert sich die Flugzeit der Fragmente im Vergleich zu einer Simulation mit $v_y^0 = 0 \text{ m/s}$ um ca. 1%. In Tabelle 6.1 sind berechnete Flugzeiten t_{sim} und experimentell ermittelte Flugzeiten t_{exp} bzw. t_{exp}^{korr} für NO^+ Ionen aus der S_2 Photodissoziation von t-Butylnitrit bei unterschiedlichen Abzugsspannungen U_R gegenübergestellt. Die gesamte Flugstrecke vom Ionisationsort zum Detektor beträgt 570 mm. Zur Bestimmung der experimentellen Flugzeiten wurde das MCP-Gate so schmal wie möglich eingestellt (ca. $0.05 \mu\text{s}$) und die Verzögerungszeit t_{exp} des Gates bei konstanter Abzugsspannung so lange verändert, bis das NO^+ Signal mit der CCD-Kamera detektiert werden konnte. t_{exp} entspricht dabei der zeitlichen Differenz zwischen dem Triggersignal an die Gate-Elektronik und dem Signalpuls an den Hochspannungsschalter (vgl. Abbildung 5.4). Diese Zeitspanne sollte wegen der endlichen Schaltzeit des Hochspannungsschalters (ca. $0.1 \mu\text{s}$) und des Thyratrons im Excimerlaser (ca. $0.5 \mu\text{s}$) um ungefähr $0.4 \mu\text{s}$ länger sein als die reale Flugzeit.

Abbildung 6.2 zeigt die Abhängigkeit der simulierten und der experimentell ermittelten Flugzeiten vom Inversen der Wurzel aus der Abzugsspannung U_R . Beide Kurven können sehr gut mit Geraden nahezu identischer Steigung angefitet werden. Der Fit der experimentell bestimmten Flugzeiten t_{exp} ist aufgrund der endlichen Ansprechzeiten von Thyratron und Hochspannungsschalter um eine Zeit $t_{offset} \approx 0.49 \mu\text{s}$ parallel verschoben. In Tabelle 6.1 sind die um t_{offset} korrigierten experimentellen Flugzeiten t_{exp}^{korr} angegeben. Die experimentellen Ergebnisse stimmen gut mit den simulierten Daten überein.

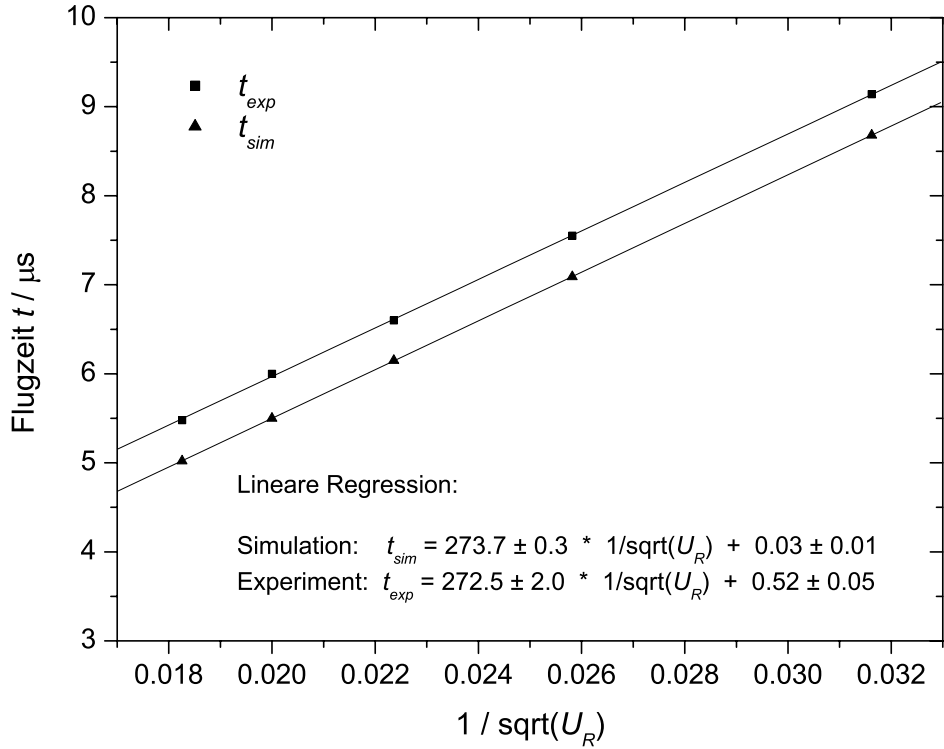


Abb. 6.2: Simulierte und experimentell ermittelte Flugzeiten von NO^+ Ionen ($m = 30$ u) bei unterschiedlichen Abzugsspannungen U_R . Die experimentell bestimmten Werte sind unkorrigiert, d.h. die endliche Schaltzeit des Thyratrons und des HV-Schalters wurde nicht berücksichtigt.

6.1.2 Velocity-Mapping

A. Eppink und D. Parker gelang 1997 durch Einsatz einer speziellen Elektrodengeometrie eine wichtige Weiterentwicklung der Ion-Imaging Technik, das sogenannte Velocity-Map Ion-Imaging [26]. Die Elektroden wirken dabei als elektrostatische Linsen mit der Eigenschaft, alle Ionen mit identischem Geschwindigkeitsvektor \mathbf{v} , unabhängig vom Entstehungsort, auf den selben Punkt am Detektor zu fokussieren. Die unterschiedlichen Entstehungsorte sind eine Folge des endlichen Überlappvolumens zwischen dem Molekularstrahl und dem Ionisations- bzw. Photolyselaser. In Abbildung 6.3 ist das Grundprinzip des Velocity-Mappings anhand von simulierten Fragment-Trajektorien dargestellt. Jeweils drei NO Fragmente mit identischer Anfangsgeschwindigkeit (a) $v_z = 1793$ m/s (0.5 eV) oder (b) $v_z = 0$ m/s werden an unterschiedlichen Positionen

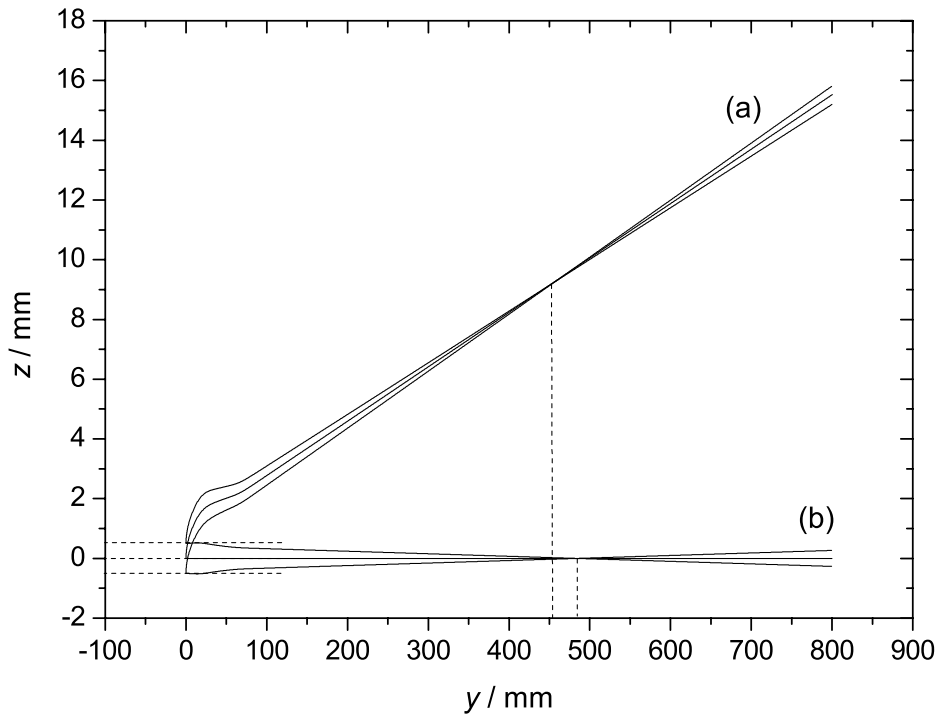


Abb. 6.3: Flugbahnen von NO^+ Ionen mit Anfangsgeschwindigkeit (a) $v_z = 1793 \text{ m/s}$ oder (b) $v_z = 0 \text{ m/s}$ in z -Richtung und unterschiedlichen Startpositionen z . Die Verhältnisse der Elektrodenpotentiale betragen $U_R/U_E = 1.220$ und $U_E/U_L = 2.000$ bei einer Abzugsspannung $U_R = 2000 \text{ V}$.

erzeugt. Jeweils ein Fragment startet direkt auf der Achse, also bei $z = 0 \text{ mm}$, die anderen beiden werden bei $z = -0.5$ bzw. $+0.5 \text{ mm}$ erzeugt. Die Ionen werden durch das elektrische Feld der Elektrodenanordnung aus Abbildung 6.1 mit einer Gesamtabzugsspannung $U_R = 2000 \text{ V}$ beschleunigt. Ohne Fokussierung würden die drei Fragmente aufgrund der leicht versetzten Startpositionen, trotz des identischen Geschwindigkeitsvektors \mathbf{v} , an unterschiedlichen z -Positionen des Detektors ankommen. Dies hätte eine Verringerung der Ortsauflösung zur Folge. Beim Velocity-Mapping werden die Fragmente fokussiert, d.h. ihre Flugbahnen kreuzen sich im Verlauf der feldfreien Flugstrecke. Idealerweise entspricht der Abstand zwischen Ionisationsort und Kreuzungspunkt genau dem Detektorabstand d . In diesem Fall treffen alle drei Fragmente bei der gleichen z -Koordinate auf den Detektor. Für die Beispiele aus Abbildung 6.3 beträgt der ideale Detektorabstand im Fall (a) ca. 450 mm und im Fall (b) ca. 480 mm .

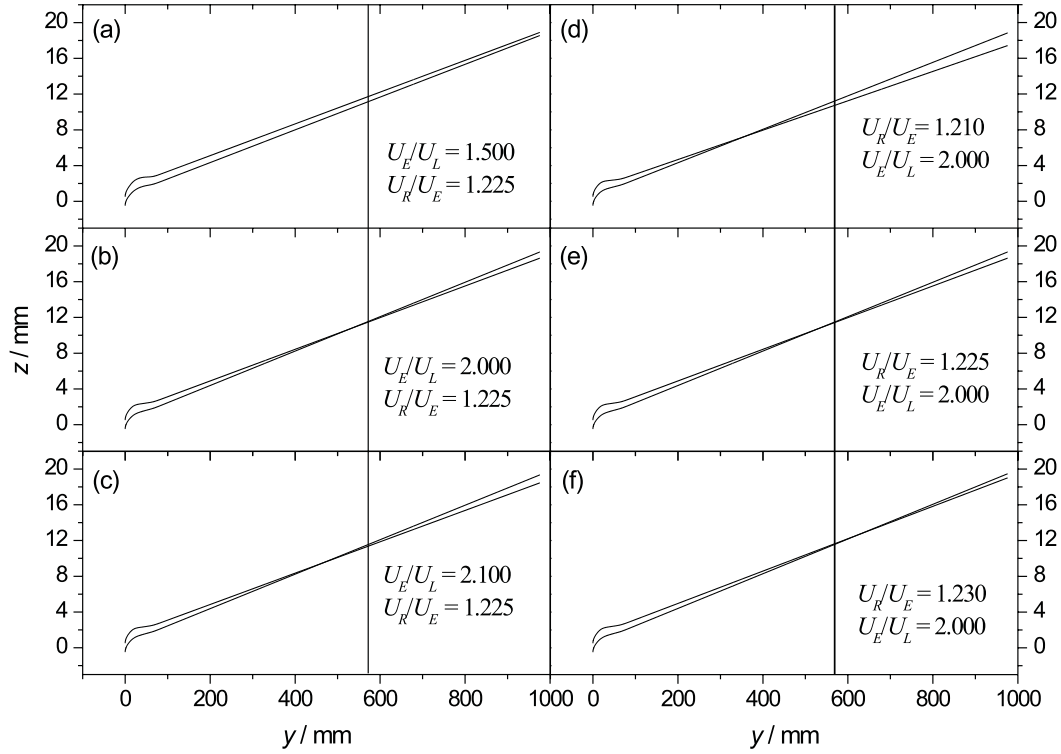


Abb. 6.4: Velocity-Mapping bei variablen Spannungsverhältnissen U_E/U_L bzw. U_R/U_E zwischen Extractor- und Lens-Elektrode bzw. Repeller- und Extractor-Elektrode. Eingezeichnet sind jeweils zwei NO^+ Trajektorien mit Startgeschwindigkeit $v_z = 1793$ m/s und Startpositionen $z = \pm 0.5$ mm. Die Gesamt-Abzugsspannung U_R beträgt in allen Fällen 2000 V.

Die Position des Schnittpunkts der Trajektorien hängt weder von der Gesamt-Abzugsspannung U_R , noch von der Masse m oder der Ladung q der Fragmente ab. Mit zunehmender Startgeschwindigkeit v_z senkrecht zum Molekularstrahl, verschiebt sich der Kreuzungspunkt leicht zu kleineren Abständen y . Bei vorgegebener Flugstrecke d zwischen Ionisationsort und Detektor kann die Position des Schnittpunkts durch die Spannungsverhältnisse der Elektroden entsprechend angepasst werden. Anhand verschiedener Simulationsreihen wurden geeignete Spannungsverhältnisse für den verwendeten Detektorabstand $d \approx 570$ mm ermittelt. Abbildung 6.4(a)-(c) zeigt jeweils zwei Flugbahnen von NO^+ Ionen mit konstanter Anfangsgeschwindigkeit $v_z = 1793$ m/s bei drei unterschiedli-

chen Spannungsverhältnissen zwischen Extractor- und Lens-Elektrode. Die Gesamtanzugsspannung U_R beträgt jeweils 2000 V. Die Startpositionen der Ionen liegen bei den Koordinaten $y = 0$, $z = \pm 0.5$ mm. Die durchgezogene senkrechte Linie markiert den Detektorabstand $d = 570$ mm. Die y -Position des Trajektorien-Schnittpunkts hängt sehr stark vom eingestellten Spannungsverhältnis ab. Ändert man das Verhältnis U_E/U_L von 2.000 auf 1.500, so verschiebt sich der Kreuzungspunkt um mehr als 50 cm. Allgemein bewirkt eine Vergrößerung von U_E/U_L eine Verschiebung zu kleineren Abständen y . Für $d = 570$ mm liefert Fall (b) das beste Ergebnis. Abbildung 6.4(d)-(f) zeigt entsprechende Darstellungen für variable Spannungsverhältnisse U_R/U_E von Repeller- und Extractor-Elektrode. Die Position des Kreuzungspunkts variiert dabei sehr stark mit dem eingestellten Potentialverhältnis. Eine Erhöhung von U_R/U_E bewirkt eine Verschiebung zu größeren y -Werten, bei Verhältnissen größer ca. 1.25 schneiden sich die beiden Flugbahnen nicht mehr, und die Fragmente entfernen sich mit zunehmenden Abstand y immer weiter voneinander. Dies muss bei Ion-Imaging Messungen unbedingt vermieden werden. Als Ergebnis der Simulation wurden im Experiment die Spannungsverhältnisse $U_E/U_L = 2.000$ und $U_R/U_E = 1.225$ am Spannungsteiler eingestellt.

6.1.3 Kalibrierung der Apparatur

Bei Ion-Imaging Messungen soll die Geschwindigkeitsverteilung $p(v)$ der Photofragmente bestimmt werden. Diese ist charakteristisch für den untersuchten Dissoziationsprozess. Nach Abschnitt 4.2 ist die Fragmentverteilung zylindersymmetrisch zum elektrischen Feldvektor \mathbf{E} des Photolyselasers. Sie kann deswegen mit Hilfe der Abel-Inversion aus dem gemessenen Ion-Image rekonstruiert werden. Im invertierten Bild ist der Abstand $r = \sqrt{x^2 + z^2}$ vom Zentrum direkt proportional zum Betrag des Geschwindigkeitsvektors \mathbf{v} der detektierten Fragmente. Zur Kalibrierung der Apparatur muss die gerätespezifische Proportionalitätskonstante k bestimmt werden. Dies kann zum Beispiel durch Messungen an Systemen mit bereits bekannter Geschwindigkeitsverteilung $p(v)$ erfolgen. Ein geeignetes System ist die Photodissoziation von Sauerstoff im Herzberg Kontinuum, da bei dieser Reaktion zwei atomare Fragmente gebildet werden [3, 9, 69, 85] und somit keine Überschussenergie auf Rotations- oder Schwingungsfreiheitsgrade verteilt wird. Nach dem Impulserhaltungssatz wird auf beide Fragmente dieselbe Energie übertragen. Die resultierende Geschwindigkeitsverteilung ist

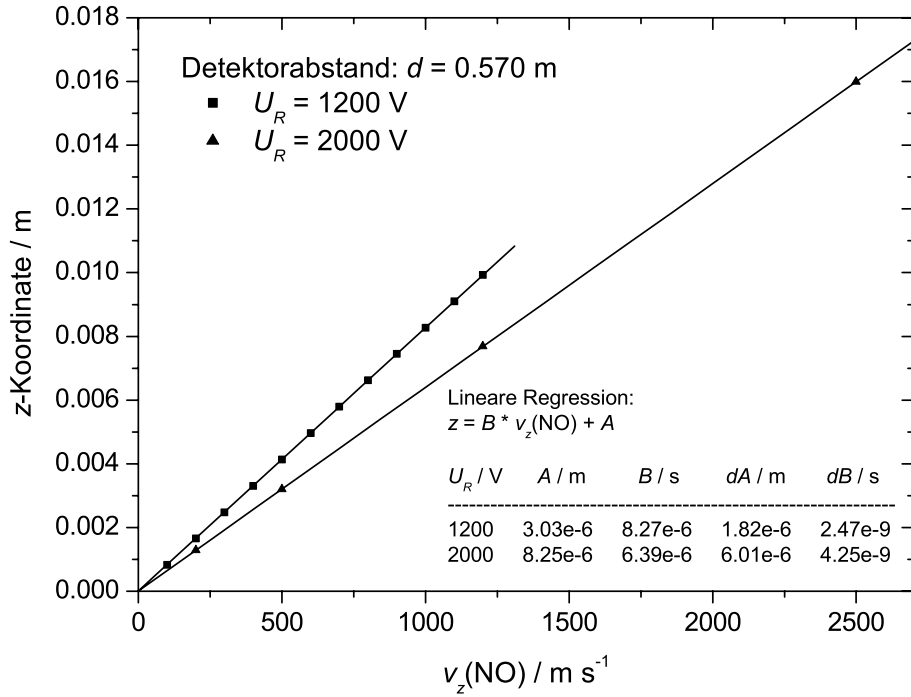


Abb. 6.5: z -Koordinate des Auftreffpunkts am Detektor ($d = 570 \text{ mm}$) für NO^+ Ionen mit unterschiedlichen Startgeschwindigkeiten v_z , bei zwei verschiedenen Abzugsspannungen U_R .

sehr schmal. In dieser Arbeit erfolgte die Kalibrierung der neu aufgebauten Ion-Imaging Apparatur anhand von Simulationen mit SimIon 6.0. Es wurden dazu Trajektorien von NO^+ Fragmenten mit unterschiedlichen Startgeschwindigkeiten v_z bei vorgegebener Abzugsspannung U_R berechnet. Die Ionen treffen im Abstand $d = 570 \text{ mm}$ vom Ionisationsort auf das MCP. Zu jedem v_z findet man einen Abstand z des Auftreffpunkts vom Mittelpunkt des Detektors. In Abbildung 6.5 ist der Zusammenhang zwischen z und der Anfangsgeschwindigkeit v_z für zwei unterschiedliche Abzugsspannungen U_R dargestellt. Wie erwartet hängen beide Größen linear voneinander ab. Die Steigung B der Geraden nimmt bei Erhöhung der Abzugsspannung ab, da sich nach Gleichung (5.1) die Flugzeit t der NO^+ Fragmente verringert und t mit z wie folgt verknüpft ist:

$$z = v_z t \quad (6.1)$$

Gleichung (5.1) kann damit umgeformt werden zu:

$$z = k \cdot v_z \cdot \sqrt{\frac{m}{qU_R}} \quad (6.2)$$

Eine Auftragung von z gegen v_z sollte also eine Ursprungsgerade ergeben. Die beiden linearen Fits aus Abbildung 6.5 liefern jedoch leicht positive Werte für den Achsenabschnitt A . Die Abweichung ist wohl teilweise auf Rundungsfehler bei der Bestimmung der z -Ablenkung zurückzuführen. Außerdem werden bei der Herleitung von Gleichung (6.2) bzw. Gleichung (5.1) verschiedene Näherungen verwendet, die zu Abweichungen führen können. Der genaue Verlauf des elektrischen Feldes wird nicht berücksichtigt, und man geht davon aus, dass die Fragmente schon am Ionisationsort mit der Endgeschwindigkeit v_y vorliegen. Die Beschleunigung durch das elektrische Feld erfolgt also instantan. Näherungsweise können die Achsenabschnitte A der beiden Geraden aus Abbildung 6.5 im Rahmen der Fehlergrenzen vernachlässigt werden, da eine Anpassung mit zwei Ursprungsgeraden nahezu die selben Werte für die Steigungen B ergibt. Die Abweichung der B -Werte ist kleiner als 0.08%. Aus der Steigung B kann die Kalibrierkonstante k wie folgt berechnet werden:

$$k = B \cdot \sqrt{\frac{qU_R}{m}} \quad (6.3)$$

Für NO^+ Ionen mit Masse $m = 4.98171 \cdot 10^{-26}$ kg und Ladung $q = 1.602 \cdot 10^{-19}$ C findet man bei beiden Abzugsspannungen einen Wert $k = 0.514 \pm 0.001$ s. Die Geschwindigkeit v eines detektierten Fragments kann damit wie folgt aus dem Abstand r vom Zentrum des Abel-invertierten Bildes berechnet werden:

$$v = \frac{r}{k} \cdot \sqrt{\frac{qU_R}{m}} \quad (6.4)$$

In der Praxis wird der Abstand r zunächst in Pixel des CCD-Chips bestimmt. Zur Umrechnung in Meter ist bei der verwendeten Anordnung aus Kamera, Objektiv und Phosphorschirm ein Faktor $k_1 = 4.26439 \cdot 10^{-5}$ m/Pixel nötig. Eine Kalibrierung durch Vergleich mit simulierten Daten beruht auf der Annahme, dass das Simulationsmodell die experimentelle Situation hinreichend genau beschreibt. Zur Verifizierung der berechneten Kalibrierkonstante und zur weiteren Charakterisierung der Ion-Imaging Apparatur wurden deswegen Experimente an reinem NO sowie an NO_2 durchgeführt. Diese werden in den folgenden zwei Abschnitten beschrieben.

6.2 Erste Messungen mit kaltem NO

Die ersten Ion-Imaging Experimente dieser Arbeit wurden mit reinem Stickstoffmonoxid durchgeführt. Ziel war die Ionisation und anschließende Detektion der im Düsenstrahl expandierten NO Radikale. Aus der Breite der resultierenden Fragmentverteilung kann die Ortsauflösung der Apparatur bestimmt werden, da keine Photolyse stattfindet und die Verbreiterung allein auf die Divergenz des Düsenstrahls zurückzuführen ist. Bei allen Ion-Imaging Messungen resultiert das detektierte Signal aus einer Faltung dieses Anteils mit der Geschwindigkeitsverteilung aus dem Dissoziationsprozess. Es können also nicht beliebig scharfe Verteilungen detektiert werden.

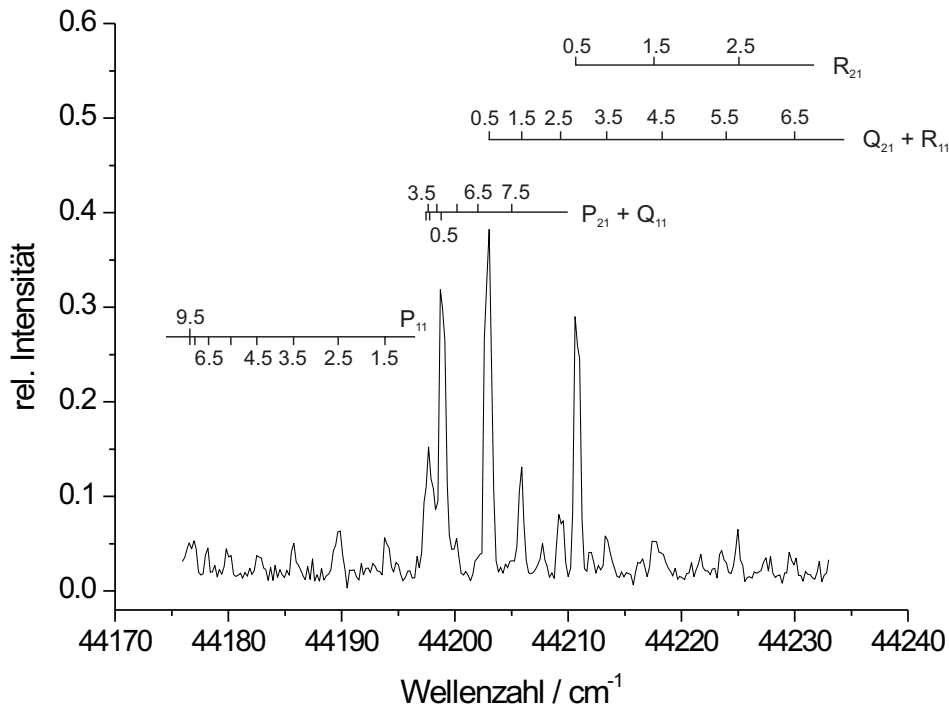


Abb. 6.6: 1+1 REMPI Spektrum von stark gekühlten NO Radikalen. Experimentelle Parameter: $U_R = 600$ V, $p_{st} = 2200$ mbar, NO/He = 1:7000, $U_{PM} = 1200$ V, Mittelung über 20 Schuss/Wellenlänge.

Zur Durchführung der Experimente wurde gasförmiges NO (98.5 %, Aldrich) in einer Edelstahl-Mischflasche mit Helium verdünnt. Anhand einer Verdünnungs-

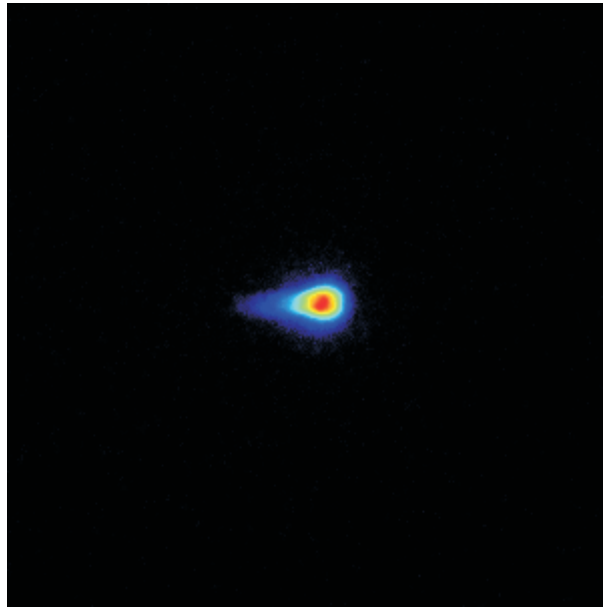


Abb. 6.7: Ion-Image (301x301 Pixel) von NO Radikalen im Zustand $^2\Pi_{1/2}$ ($v'' = 0$, $j'' = 0.5$) bei einer Abzugsspannung $U_R = 800$ V. Es wurde über 1000 Laserschüsse summiert. Bei einem Mischungsverhältnis $\text{NO}/\text{He} = 1:7000$ betrug der He-Stagnationsdruck 2200 mbar.

reihe konnten verschiedene Mischungsverhältnisse NO/He bis ca. 1:7000 hergestellt werden. Das Gasgemisch wurde durch die gepulste Düse in die erste Vakuumkammer der Ion-Imaging Apparatur expandiert. Die NO-Radikale wurden anschließend mit einem frequenzverdoppelten Farbstofflaser (Coumarin 120) ionisiert. Durch Scannen der Wellenlänge des Lasers konnte ein 1+1 REMPI Spektrum der NO Radikale aufgenommen werden, wobei das integrale Ionensignal mit einem Photomultiplier detektiert wurde. Das REMPI Spektrum ist in Abbildung 6.6 dargestellt.

Die Linien wurden durch Vergleich mit berechneten Übergangsfrequenzen zugeordnet. Aufgrund der Kühlung im Molekularstrahl sind nur die untersten Rotationszustände (ca. $j'' < 10.5$) der NO Moleküle besetzt. Im Anschluss an die REMPI Messungen wurde auf der Wellenlänge des intensivsten Übergangs ($Q_{21}+R_{11}$, $v'' = 0$, $j'' = 0.5$) ein Ion-Image der NO^+ Ionen aufgenommen. Dieses ist in Abbildung 6.7 dargestellt.

Das Bild wurde anhand der Intensitätsprofile einzelner Zeilen und Spalten ausgewertet. Abbildung 6.8 zeigt zwei Beispiele für solche Profile. Während sich die

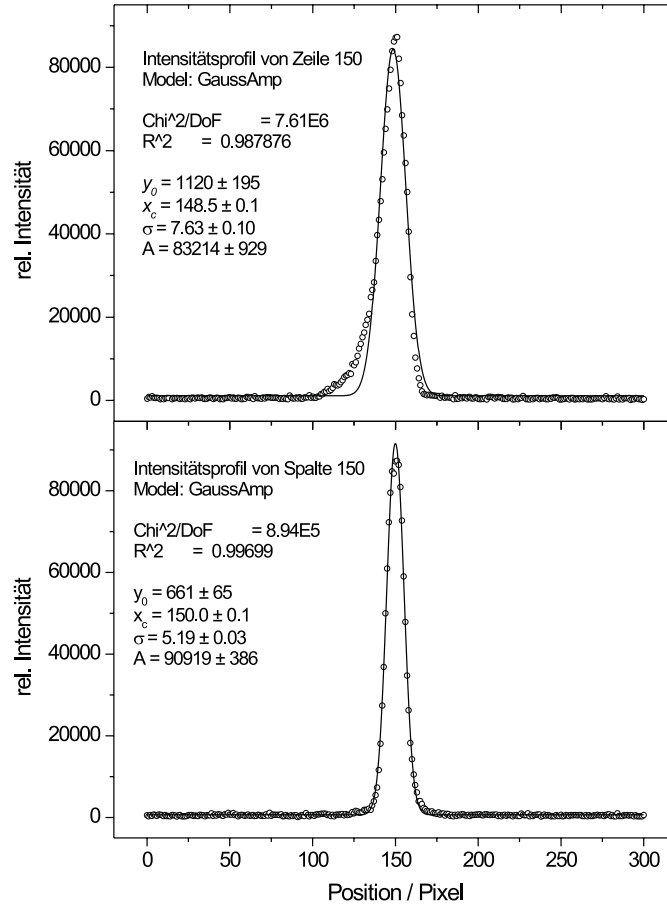


Abb. 6.8: Intensitätsprofile entlang Zeile 150 und Spalte 150 im Ion-Image aus Abbildung 6.7. Die durchgezogene Linie ist ein Gauß-Fit.

Verteilung in z -Richtung (Spalten) sehr gut mit einer Gauß-Kurve anpassen lässt, ist das Profil in x -Richtung (Zeilen) unsymmetrisch verzerrt. Dies konnte weder durch Justage des Lasers, noch durch Veränderung anderer experimenteller Parameter behoben oder beeinflusst werden. Es könnte sich deswegen um eine Art Linsenfehler der Ionen-Optik handeln. Die Halbwertsbreite der Verteilung ist in x -Richtung etwas größer als in z -Richtung. Dies entspricht den Erwartungen, da sich der Laser in x -Richtung ausbreitet und den Molekularstrahl senkrecht kreuzt. Der Bereich in dem Laser und Düsenstrahl überlappen sollte deswegen in x -Richtung größer sein als senkrecht dazu.

Nach Gleichung (6.2) besteht ein linearer Zusammenhang zwischen der Brei-

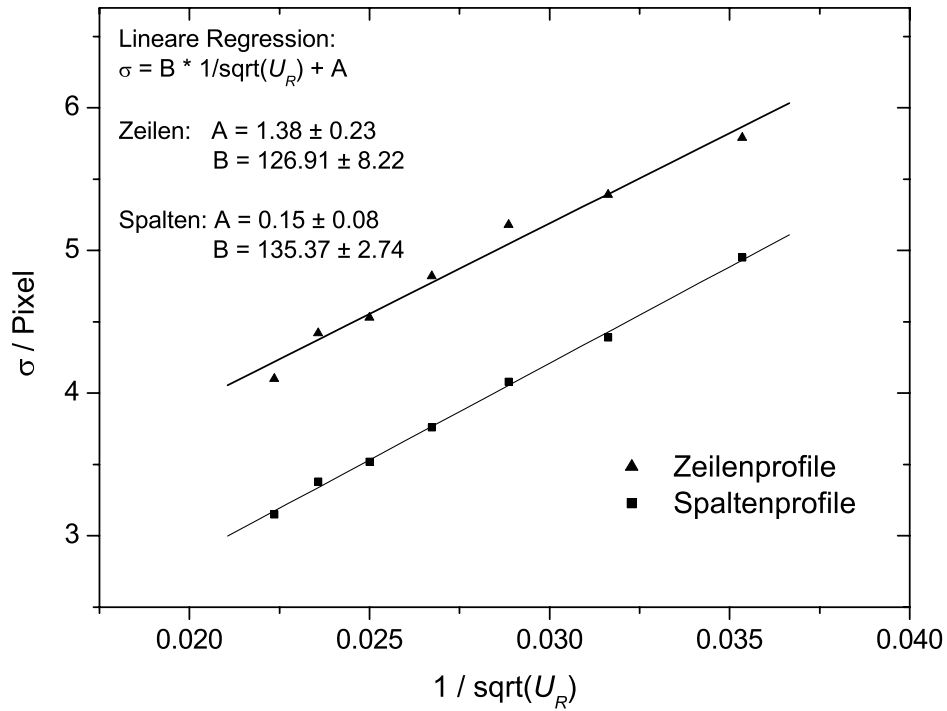


Abb. 6.9: Standardabweichung σ des Intensitätsprofils von Zeilen- und Spaltensumme der NO Verteilung bei unterschiedlichen Abzugsspannungen U_R . σ wurde aus Gauß-Fits der Intensitätsprofile bestimmt.

te der Fragmentverteilung und dem Inversen der Wurzel aus der Abzugsspannung. Abbildung 6.9 zeigt eine entsprechende Auftragung für die detektierten NO^+ Ionen. Bei unterschiedlichen Repeller-Spannungen U_R wurden jeweils Intensitätsprofile für die Summe aller Zeilen und die Summe aller Spalten des Ion-Images ausgewertet. Die zur Halbwertsbreite proportionale Standardabweichung σ der Intensitätsverteilungen wurde jeweils aus einem Gauß-Fit bestimmt. Die Auftragung σ gegen $1/\sqrt{U_R}$ kann im Fall der Spalten sehr gut durch eine Gerade angepasst werden. Der kleine Wert des Achsenabschnitts A ist dabei im Einklang mit der nach Gleichung (6.2) erwarteten Ursprungsgeraden. Im Fall der Zeilen ist der lineare Fit weniger zufriedenstellend, da sich deutlich höhere Fehler der Fitparameter ergeben. Dies ist eine Folge des verzerrten Zeilenprofils, das sich eigentlich nicht durch eine Gauß-Kurve beschreiben lässt. Zur näherungsweisen

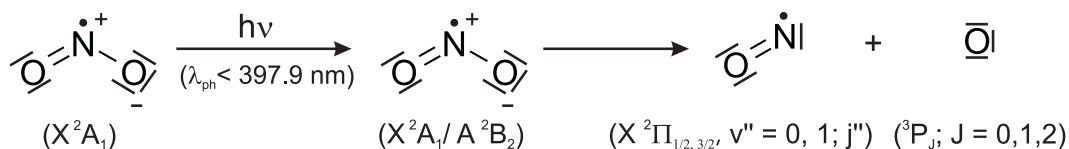
Bestimmung der σ Werte wurde eine Hälfte der Verteilung mit einer Gauss-Kurve gefittet. Der höhere Achsenabschnitt A im Fall der Zeilenprofile könnte eine Folge des in x -Richtung größeren Überlappvolumens zwischen Laser und Molekularstrahl sein. Die Auflösung der Ion-Imaging Apparatur wird durch die Standardabweichung σ begrenzt. Diese liegt je nach Abzugsspannung im Bereich von 3 bis 6 Pixeln. Werden bei einer Photolysereaktion Fragmente mit einer gaussförmigen Geschwindigkeitsverteilung $p(v)$ mit Standardabweichung σ_p gebildet, so resultiert die Standardabweichung σ_{det} der detektierten Verteilung aus:

$$\sigma_{det}^2 = \sigma^2 + \sigma_p^2 \quad (6.5)$$

Für $\sigma_p = 100$ Pixel und $\sigma = 5$ Pixel folgt ein Wert von $\sigma_{det} \approx 100.1$ Pixel. Die Divergenz des Düsenstrahls beeinflusst das zu detektierende breite Signal also kaum. Bei sehr schmalen Verteilungen $p(v)$ ist jedoch ein deutlicher Effekt zu erwarten.

6.3 Photolyse von NO₂

Die erste in dieser Arbeit untersuchte Photodissoziationsreaktion ist die Photolyse von NO₂. Dieses Molekül dissoziiert nach Anregung mit Wellenlängen kleiner als 398 nm in ein NO Fragment und ein Sauerstoffatom. Der genaueste bisher ermittelte Wert für die Dissoziationsenergie D_0 beträgt 25130.6 cm⁻¹ [43].



In der Chemie der Atmosphäre spielt diese Reaktion eine wichtige Rolle, da sie zur Ozonbildung in Bodennähe beiträgt. Stickstoffdioxid wird unter anderem bei der Verbrennung im Otto-Motor gebildet. Durch Photolyse mit Sonnenlicht entstehen Sauerstoffatome, die mit den Sauerstoffmolekülen der Luft zu O₃ weiterreagieren können.

In dieser Arbeit wurde zur Photodissoziation von NO₂ ein frequenzverdoppelter Farbstofflaser mit dem Farbstoff Rhodamin 6G und einem KDP-Verdopplerkristall eingesetzt. Die Photolysewellenlänge λ_{ph} betrug 360 nm und entspricht somit einer Überschussenergie E_{ex} von ungefähr 2650 cm⁻¹. Die Intensität der

Fundamentalfrequenz wurde mit Hilfe eines Filters (Schott UG 5) auf ein Minimum reduziert. NO₂ (99.5+%, Aldrich) wurde in einer Edelstahl-Mischflasche mit Helium sowie ca. 5% Sauerstoff ungefähr im Verhältnis 1:20 verdünnt. Der Zusatz von Sauerstoff verringert den Gehalt an NO Verunreinigungen. Als Ionisationslaser wurde ein zweiter frequenzverdoppelter Farbstofflaser mit Coumarin 120 und BBO-I Kristall eingesetzt, wobei die Fundamentalfrequenz durch 4 Pellin-Broca Prismen abgetrennt wurde. Polarisation, Ausrichtung und Strahlengang der Laser entsprechen den in Abschnitt 5.1.4 gemachten Angaben.

Die Photodissoziation von NO₂ eignet sich sehr gut zur Charakterisierung der Ion-Imaging Apparatur, da sowohl die Geschwindigkeits- und Winkelverteilung der NO Fragmente als auch die Verteilung der Überschussenergie auf die inneren Freiheitsgrade der Produkte bereits ausführlich in früheren Arbeiten untersucht worden sind [4, 10, 11, 60, 61, 63, 73]. Insbesondere liegen Daten aus Ion-Imaging Messungen von Houston et al. zur Photolyse bei 355 nm vor [38, 80]. Für Fragmente im Zustand $^2\Pi_{1/2}$ ($v'' = 0$, $j'' = 25.5$) wurde eine stark anisotrope Geschwindigkeitsverteilung ($\beta = 1.46 \pm 0.20$) mit einem Maximum bei 729 m/s gefunden.

Abbildung 6.10(a) zeigt ein mit unserer Apparatur aufgenommenes Ion-Image von NO Fragmenten im Zustand $^2\Pi_{1/2}$ ($v'' = 0$, $j'' = 13.5$). Darunter ist die resultierende Abel-invertierte Verteilung (b) und ihre $v\text{-}\cos\theta$ Transformation (c) dargestellt. Das Bild ist 360x360 Pixel groß. Die Fragmente wurden durch 1+1 REMPI resonant mit dem P₂₁+Q₁₁ Übergang ionisiert. Die NO Verteilung ist stark anisotrop, wobei die Intensitätsmaxima parallel zur vertikalen Achse, also parallel zum elektrischen Feldvektor \mathbf{E} des Photolyselasers liegen. Dies entspricht einer positiven Korrelation zwischen dem Übergangsdipolmoment $\boldsymbol{\mu}$ des dissoziierenden Moleküls und dem Geschwindigkeitsvektor \mathbf{v} der NO Fragmente. Wie in Abschnitt 2.3.1 erläutert, kann sich eine solch stark anisotrope Verteilung nur bei sehr kurzer Lebensdauer des angeregten NO₂ Moleküls bilden. Ist die Lebensdauer länger als eine Rotationsperiode, so nimmt die beobachtete Anisotropie stark ab. Aus TOF-MS Messungen zum Alignment und zur Winkelverteilung der NO Fragmente konnten Mons und Dimicoli einen oberen Grenzwert von 250 fs für die Lebensdauer des angeregten 2B_2 Zustands von NO₂ abschätzen [61].

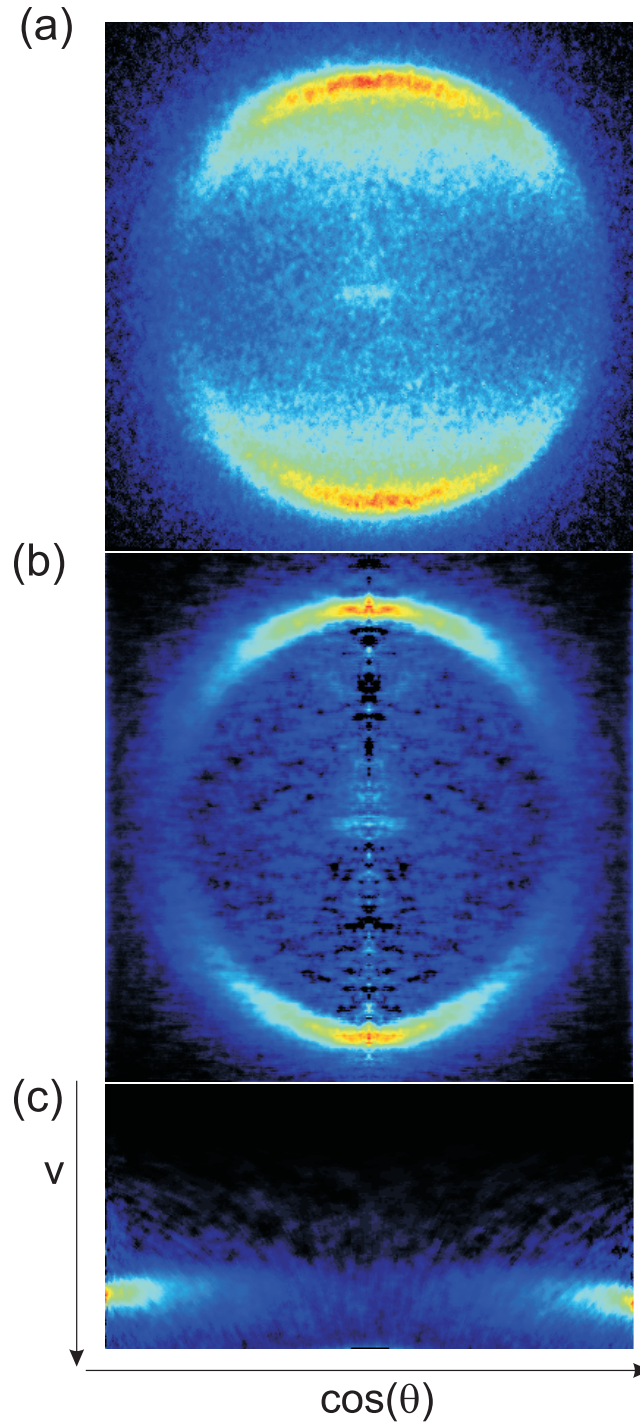


Abb. 6.10: (a) Ion-Image von NO Fragmenten im Zustand $^2\Pi_{1/2}$ ($v'' = 0$, $j'' = 13.5$) aus der Photolyse von NO_2 mit $\lambda_{ph} = 360$ nm. (b) Abel-Inversion von (a). (c) v - $\cos\theta$ Transformation des Abel-invertierten Bildes.

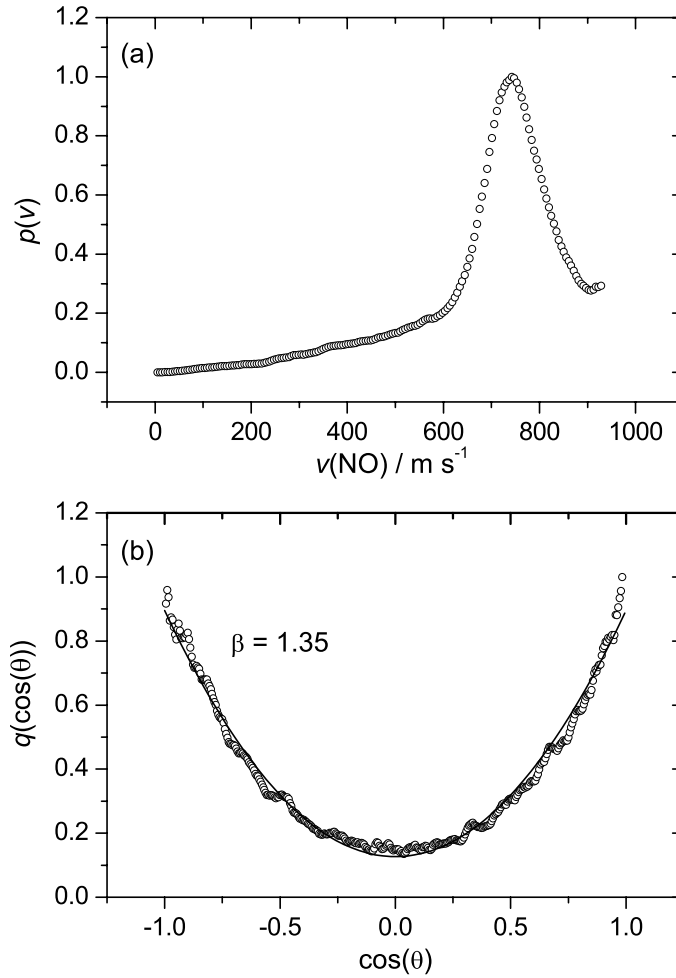


Abb. 6.11: (a) Geschwindigkeitsverteilung $p(v)$ und (b) Winkelverteilung $q(\cos \theta)$ der NO Fragmente aus Abbildung 6.10.

Aus der v - $\cos \theta$ Darstellung in Abbildung 6.10(c) kann die Geschwindigkeits- und die Winkelverteilung der NO Fragmente durch Summation über die Zeilen oder die Spalten berechnet werden. Abbildung 6.11 zeigt die resultierenden Verteilungen. Zur Bestimmung der Winkelverteilung wurde dabei nicht über das gesamte Bild, sondern nur über den Peak der Geschwindigkeitsverteilung von 650 bis 850 m/s summiert.

Ein Fit mit der durch Gleichung (2.6) gegebenen Verteilungsfunktion liefert für den Anisotropie-Parameter β einen Wert von 1.35 ± 0.05 . Dieser stimmt sehr

gut mit dem Literaturwert $\beta = 1.46 \pm 0.20$ aus [80] überein. Das Maximum der Geschwindigkeitsverteilung bei ca. 740 m/s, liegt ebenfalls sehr nahe an dem von Houston et al. gefundenen Wert von 729 m/s. Die Halbwertsbreite der Geschwindigkeitsverteilung beträgt ca. 125 m/s und ist deutlich kleiner als die in [80] gefundene Halbwertsbreite von ungefähr 230 m/s.

Im Grenzfall einer instantanen Dissoziation kann der Anisotropie-Parameter β bei bekanntem Winkel χ zwischen Übergangsdipolmoment μ und Geschwindigkeitsvektor \mathbf{v} der Fragmente nach Gleichung (2.9) berechnet werden. Beim NO_2 liegt das Übergangsdipolmoment für den betrachteten ${}^2B_2 \leftarrow {}^2A_1$ Übergang auf einer Geraden, die beide Sauerstoffatome miteinander verbindet. Der ONO Bindungswinkel beträgt im 2A_1 Grundzustand 134° und im angeregten 2B_2 Zustand 102° [29]. Der Geschwindigkeitsvektor \mathbf{v} kann in erster Näherung parallel zur gespaltenen NO Bindung angenommen werden [38]. Zusammen mit der Geometrie des Grundzustands ergeben sich daraus Werte von $\chi = 23^\circ$ und $\beta = 1.54$. Mit der Geometrie des angeregten Zustands erhält man $\chi = 39^\circ$ und $\beta = 0.81$. Dieser Wert des Anisotropie-Parameters ist kleiner als der bei endlicher Lebensdauer des angeregten Zustands gefundene experimentelle Wert $\beta = 1.35$ und ist deswegen nicht sinnvoll. Alternativ könnte der Geschwindigkeitsvektor \mathbf{v} vom abgespaltenen Sauerstoffatom zum Schwerpunkt des NO Fragments zeigen [66]. Der gesamte Drehimpuls wird dann der Rotation des NO Fragments zugeordnet und es ergeben sich die Werte $\chi = 7.4^\circ$ bzw. 13.8° und $\beta = 1.83$ bzw. 1.95 für die Geometrie des Grund- bzw. angeregten Zustands. Mit dem experimentellen Anisotropie-Parameter $\beta = 1.35$ und Gleichung (2.12) kann damit das Verhältnis τ_D/τ_R von Dissoziations- und Rotationszeit abgeschätzt werden. Für die Geometrie des Grundzustands und die Orientierung von \mathbf{v} parallel zur gebrochenen Bindung erhält man einen Wert $\tau_D/\tau_R = 0.14$. Bei gleicher Geometrie und Orientierung von \mathbf{v} vom abgespaltenen Sauerstoffatom zum Schwerpunkt des NO Fragments ergibt sich $\tau_D/\tau_R = 0.36$. Bei identischer Ausrichtung von \mathbf{v} und der Geometrie des angeregten Zustands folgt $\tau_D/\tau_R = 0.44$.

6.4 Ion-Counting

Bei einer Ion-Imaging Messung wird normalerweise nach jedem Laserschuss ein Einzelbild der resultierenden Ionenverteilung aufgenommen. Die Summe aller Bilder ergibt das fertige Ion-Image. Alternativ dazu werden beim Ion-

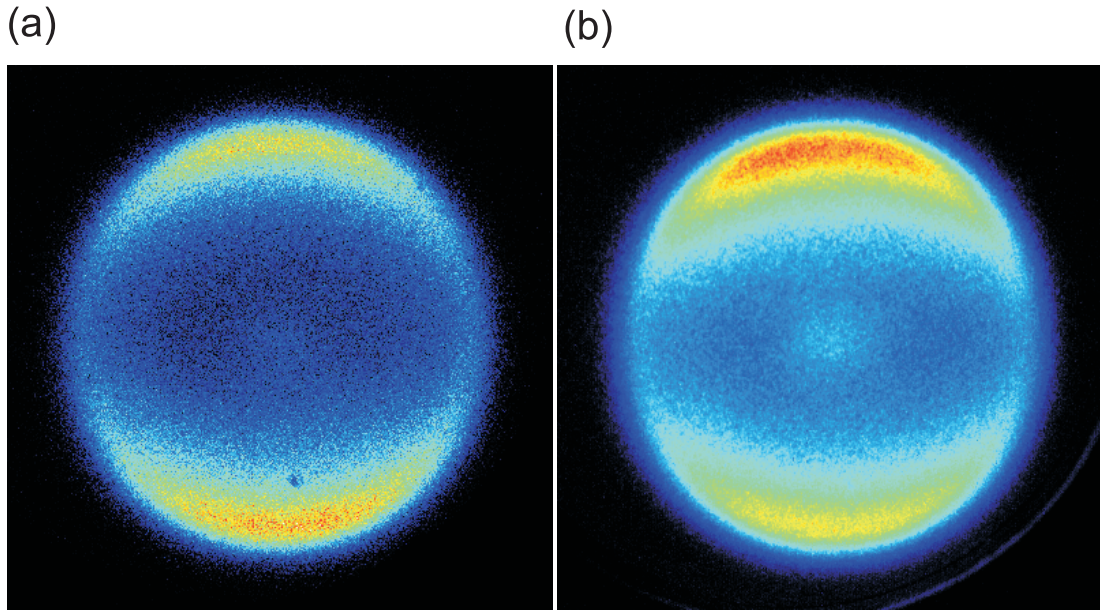


Abb. 6.12: Ion-Images von NO Fragmenten im Zustand $^2\Pi_{1/2}$ ($v'' = 1$, $j'' = 60.5$) aus der S_2 Photolyse von t-Butylnitrit bei 230 nm ($p_{st} = 550$ mbar, $T_0 = 0^\circ\text{C}$). Bild (a) wurde mit der Ion-Counting Methode aufgenommen (100000 Laserschüsse), Bild (b) ist die Summe aus 5000 Einzelbildern.

Counting [6] lediglich die Koordinaten der Ionen-Auftreffpunkte gespeichert. Man geht davon aus, dass jeder Leuchtfleck am Phosphorschirm genau durch ein Ion hervorgerufen wurde. Ist das Intensitätsmaximum eines solchen Einzelereignisses größer als ein vorgegebener Grenzwert, so wird die Position des Schwerpunkts ermittelt und gespeichert. Jedem auf diese Weise detektierten Ereignis wird die gleiche Intensität zugeordnet. Unerwünschte Störsignale, z.B. das Dunkelrauschen des CCD-Chips, werden nicht registriert, da ihre Intensität normalerweise unter der eingestellten Diskriminator-Schwelle liegt. Folglich muss kein Hintergrundsignal vom resultierenden Ion-Image abgezogen werden. Dies ist ein großer Vorteil gegenüber dem Aufsummieren von Einzelbildern, da die Größe des Hintergrundsignals häufig nicht eindeutig bestimmt werden kann. Um die Wahrscheinlichkeit von Mehrfachereignissen möglichst gering zu halten, muss der Ionisationslaser beim Ion-Counting aber stark abgeschwächt werden. Jeder Leuchtfleck am Detektor darf nur von einem einzelnen Ion hervorgerufen werden. Da jeweils nur der Schwerpunkt des Ereignisses aufgezeichnet wird und

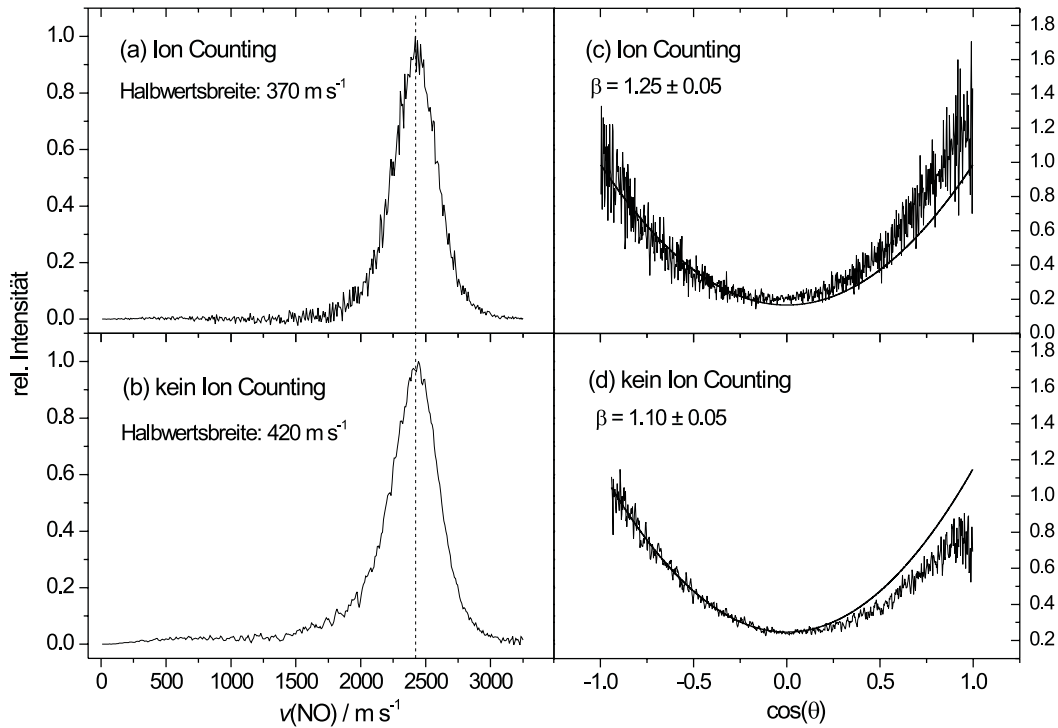


Abb. 6.13: (a), (b) Geschwindigkeitsverteilung und (c), (d) Winkelverteilung der NO Fragmente aus Abbildung 6.12(a) und (b). Da der verwendete MCP-Detektor am Rand weniger empfindlich ist als in der Mitte, wurde zur Bestimmung von β nur die Hälfte des Bildes gefittet, die näher am Zentrum liegt.

die Laserintensität gering ist, sind für ein rauscharmes Ion Image deutlich mehr Laserschüsse erforderlich als beim Aufsummieren der Einzelbilder. Die Messzeit verlängert sich dementsprechend um den Faktor 5 bis 10. Da in dieser Arbeit aus vakuumtechnischen Gründen nur mit einer Repetitionsrate von 2-5 Hz gemessen werden konnte, wurde auf das Ion-Counting verzichtet. Es wurde aber eine Testmessung mit dem, in der Davis 6.0.4 Software implementierten Ion-Counting Algorithmus, durchgeführt. Im Folgenden werden Messergebnisse zur S₂ Photolyse von t-Butylnitrit mit und ohne Ion Counting verglichen. Abbildung 6.12 zeigt zwei Ion-Images von NO Fragmenten im Zustand $^2\Pi_{1/2}$ ($v'' = 1$, $j'' = 60.5$). Bild (a) wurde mit der Ion-Counting Methode durch Auswertung von 100000 Laserschüssen aufgenommen, wobei insgesamt 4836270 Ionen de-

tektiert wurden. Bild (b) ist die Summe aus 5000 Einzelbildern. Beide Messungen wurden bei einer Ofentemperatur von 0°C und einem Stagnationsdruck von 600 mbar durchgeführt. In Abbildung 6.13(a) und (b) sind die resultierenden Geschwindigkeitsverteilungen dargestellt. Trotz der großen Anzahl an Laserschüssen ist das Signal zu Rausch Verhältnis bei Verteilung (a) niedriger als bei (b). Die Maxima beider Verteilungen liegen nahezu bei der selben Geschwindigkeit $v_{max} \approx 2430$ m/s. Interessanterweise ist die Halbwertsbreite bei der Ion Counting Messung um ca. 50 m/s kleiner als die Breite von Verteilung (b). Dieser Wert ist deutlich größer als der durchschnittliche Messfehler der Halbwertsbreiten, der bei ungefähr 10 m/s liegt. Die schmalere Verteilung in (a) könnte somit eine Folge der höheren Ortsauflösung sein. Jedes am Detektor ankommende Ion erzeugt einen Leuchtfleck mit einem Durchmesser von mehreren Pixeln. Beim Ion Counting wird lediglich der Schwerpunkt dieses Einzelereignisses, also die Position eines Pixels gespeichert. Ionen die an benachbarten Positionen auf den Detektor treffen, können somit besser voneinander getrennt werden. Die Ortsauflösung wird dadurch erhöht.

In Abbildung 6.13(c) und (d) ist die Winkelverteilungen der Fragmente aus Abbildung 6.12(a) und (b) dargestellt. Für die Ion-Counting Messung findet man einen etwas höheren Anisotropie-Parameter $\beta = 1.25$ als für die Messung ohne Ion-Counting ($\beta = 1.10$). Wie in Kapitel 6.5 erläutert wird, ist dies möglicherweise eine Folge der niedrigeren Laserintensität beim Ion-Counting. Alle anderen experimentellen Parameter waren bei beiden Messungen identisch. Außerdem hängt der Betrag des Anisotropie-Parameters bei der Messung ohne Ion-Counting von der Höhe des abgezogenen Hintergrundsignals ab. Die Bestimmung dieses Signals ist mit Fehlern behaftet, so dass sich daraus eine Abweichung der β -Werte ergeben kann. Der verwendete MCP-Detektor ist am Rand weniger empfindlich als im Zentrum. Da die Ion-Images aufgrund geringer Ungenauigkeiten des Aufbaus nicht vollständig zentriert am Detektor vorliegen, folgt daraus eine Asymmetrie der beobachteten Winkelverteilung. Der Teil der Verteilung, der näher am Detektorrand liegt, ist weniger intensiv. Je größer das Ion-Image, desto stärker wird dieser Effekt, da die Auftreffpunkte der Ionen immer näher am Rand liegen. Normalerweise beobachtet man dadurch Winkelverteilungen wie die in Abbildung 6.13(d) dargestellte Verteilung. Bei der Bestimmung des Anisotropie-Parameters wurde nur der Teil der Verteilung gefittet, der näher am Zentrum des Detektors liegt. Bei der Ion-Counting Messung werden lediglich Einzelereignisse gezählt, d.h. keine absoluten Intensitäten de-

tektiert. Da jedem Einzelereignis die gleiche Intensität zugeordnet wird, beobachtet man keine Intensitätsabnahme an den Randbereichen des Detektors. Bei der in Abbildung 6.12(a) dargestellten Messung wurde sogar eine Zunahme der Intensität detektiert. Durch die niedrigere absolute Intensität werden also mehr Einzelereignisse gezählt.

6.5 Einfluss der Laserintensität auf die Fragmentverteilung

Die Intensitäten des Photolyse- und Abfragelasers bestimmen die Zahl der pro Laserschuss erzeugten Ionen. Bei großen Laserenergien können im Überlappvolumen mit dem Molekularstrahl hohe Ladungsdichten auftreten. Die Coulomb-Abstoßung zwischen den Ionen kann dann die gemessene Fragmentverteilung verzerren. Als Folge dieser Abstoßung erwartet man eine zusätzliche Geschwindigkeitskomponente der Fragmente in alle Raumrichtungen. Die beobachtete Anisotropie der Verteilung sollte dadurch abnehmen. Zur experimentellen Quantifizierung dieses Effekts wurden Messungen an NO Fragmenten aus der S₂ Photolyse von t-Butylnitrit bei unterschiedlichen Laserintensitäten durchgeführt. Zur Photolyse und zur Ionisation wurde ein gemeinsamer Farbstofflaser eingesetzt. Aus den Ion-Images wurde jeweils die mittlere Geschwindigkeit v_{rms} und die Anisotropie der NO Fragmente bestimmt. Aus Gründen der Vergleichbarkeit weisen alle Ion-Images der Größe 801x801 Pixel annähernd die gleiche Gesamtintensität auf. Die Zahl der aufsummierten Einzelbilder variiert deswegen je nach Laserenergie zwischen 78 und 3785. In Abbildung 6.14 ist der Anisotropie-Parameter β bzw. die mittlere Geschwindigkeit $v_{rms}(NO)$ gegen die mittlere Gesamtintensität I eines Einzelbildes aufgetragen. Diese wurde als Quotient aus der Gesamtintensität des Ion-Images und der Zahl der Einzelbilder berechnet. Wie erwartet nimmt die Anisotropie bei steigender Laserintensität leicht ab, die mittlere Geschwindigkeit hingegen zu. Beide Effekte sind bei den betrachteten Laserenergien nur wenig größer als der mittlere Messfehler. Die Coulomb-Abstoßung zwischen den NO⁺ Ionen hat somit im hier untersuchten Intensitätsbereich nur wenig Einfluss auf die detektierte Fragmentverteilung. Die Ion-Imaging Messungen in dieser Arbeit wurden bei relativen Intensitäten $I < 10^7$ counts/image durchgeführt. Der Beitrag der Coulomb-Abstoßung ist dann vernachlässigbar.

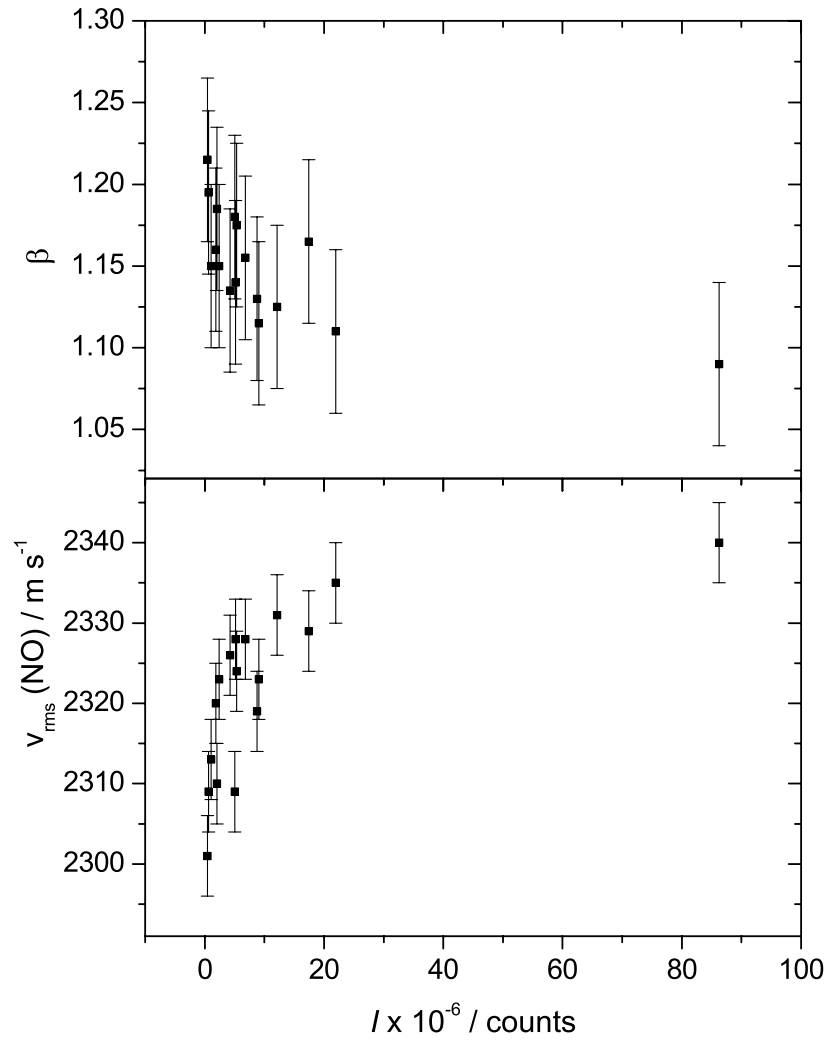


Abb. 6.14: Einfluss der Intensität des Photolyse- bzw. Ionisationslasers auf die Anisotropie und die mittlere Geschwindigkeit der NO Fragmente im Zustand $^2\Pi_{1/2}$ ($v'' = 1$, $j'' = 66.5$) aus der S_2 Photolyse von t-Butylnitrit. I bezeichnet die von der Laserintensität abhängige mittlere Gesamtintensität eines Einzelbildes mit 801x801 Pixeln in counts.

7 UV–Photodissoziation von Nitrosobenzol

7.1 Photophysik von Nitrosobenzol

Frühere Arbeiten zu den spektroskopischen und photochemischen Eigenschaften von Nitrosoverbindungen und Nitriten beschäftigten sich hauptsächlich mit aliphatischen Verbindungen, wie z.B. Nitrosomethan oder Alkylnitriten. Aromatische Moleküle wie Nitrosobenzol wurden lange Zeit kaum untersucht, obwohl sie sehr interessante photophysikalische Eigenschaften aufweisen. Beispielsweise führt die Konjugation des π Systems vom Aromaten mit dem NO Chromophor zu einer energetischen Absenkung des ersten elektronisch angeregten Zustands. Die zugehörige schwache Absorptionsbande ist deshalb im Vergleich zu vielen aliphatischen Verbindungen stark ins Langwellige verschoben und liegt im Fall des Nitrosobenzols bei ca. 760 nm [62]. Sie wurde einem $n-\pi^*$ Übergang zugeordnet und ist für die blau-grünliche Farbe von monomerem Nitrosobenzol verantwortlich. Als Folge des energetisch niedrigen S_1 Zustands dissoziiert Nitrosobenzol im Gegensatz zu vielen aliphatischen NO Verbindungen erst nach Anregung in höhere Singulettzustände S_n ($n>1$). Der Ursprung des S_1 Zustands bei 11504 cm^{-1} liegt energetisch weit unter der Dissoziationsenergie $D_0 = 18955\text{ cm}^{-1}$ der zu spaltenden C–NO Bindung [68]. Im Gegensatz dazu ist die Dissoziation nach Anregung in höhere Singulettzustände sehr effektiv und führt zur Bildung eines NO und eines Phenyl–Radikals. Die Reaktion ist in Abbildung 7.1 dargestellt.

In der festen Phase liegt Nitrosobenzol als farbloses Dimer vor. Die Dimerisierung erfolgt durch Ausbildung einer N=N Doppelbindung, wobei nur die sterisch anspruchsvollere syn–Form entsteht. Die Struktur des Dimers wurde anhand von IR–Spektren durch Lüttke et al. aufgeklärt [46, 56]. In der Gasphase und in den meisten Lösungsmitteln liegt Nitrosobenzol monomer vor. Aus Experimenten

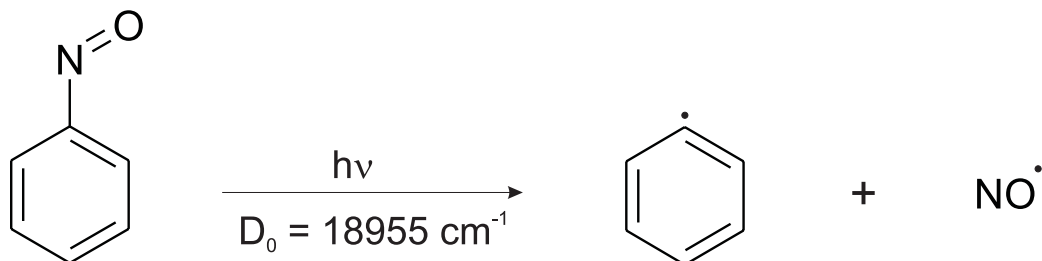


Abb. 7.1: Photolyse von Nitrosobenzol. D_0 bezeichnet die Dissoziationsenergie der C–NO Bindung.

mit Mikrowellenstrahlung [32,33] sowie semi-empirischen Rechnungen [25] folgt eine planare Struktur des Monomers, mit einem C–N=O Bindungswinkel von ca. 116° .

Abbildung 7.2 zeigt das Gasphasen UV-Absorptionsspektrum von Nitrosobenzol. Es wurde an einem Spektrometer der Firma Perkin Elmer (Lambda 9) aufgenommen und stimmt sehr gut mit Literaturspektren überein [81]. Die Pfeile markieren Photolysewellenlängen, bei denen Ion-Imaging Messungen durchgeführt wurden. Die erste UV-Bande bei ca. 34000 cm^{-1} wurde dem $S_0 \rightarrow S_2$ Übergang bzw. einer $\pi\pi^*$ Anregung zugeordnet. Durch Messung der NO Produktausbeute bei der Photolyse im Molekularstrahl, konnte die Lage des elektronischen Ursprungs bei 320 nm ermittelt werden [48]. Die weiteren Banden in Abbildung 7.2 bei 37000 cm^{-1} und 46500 cm^{-1} können formal der Anregung in den S_3 und S_4 Zustand zugeordnet werden. Semi-empirische Rechnungen ergaben jedoch in diesem Wellenlängenbereich eine weitaus größere Zahl von Zuständen mit geringer Oszillatorenstärke [25]. S_3 und S_4 haben wie der S_2 Zustand und der Grundzustand die Symmetrie A' , während das S_1 Niveau A'' Symmetrie aufweist. Die Relaxation höherer Singulettzustände in das S_2 Niveau sollte bei einem Molekül wie Nitrosobenzol wegen der vielen Schwingungsfreiheitsgrade extrem schnell erfolgen. Geht man davon aus, dass der angeregte S_2 Zustand in den S_1 Zustand relaxiert, so erwartet man aufgrund der großen Energiedifferenz $\Delta E = 18800\text{ cm}^{-1}$ [47] zwischen den beiden Zuständen eine relativ lange Lebensdauer des S_2 Zustands von mehreren Nanosekunden. Bei Messungen im Überschall-Düsenstrahl wurde aus der homogenen Linienbreite der Ursprungsbande des S_2 Zustands eine Lebensdauer von nur 60-90 fs ermittelt [48]. Ein ähnlicher Wert wurde auch bei Messungen in Argon Matrizen gefunden [25].

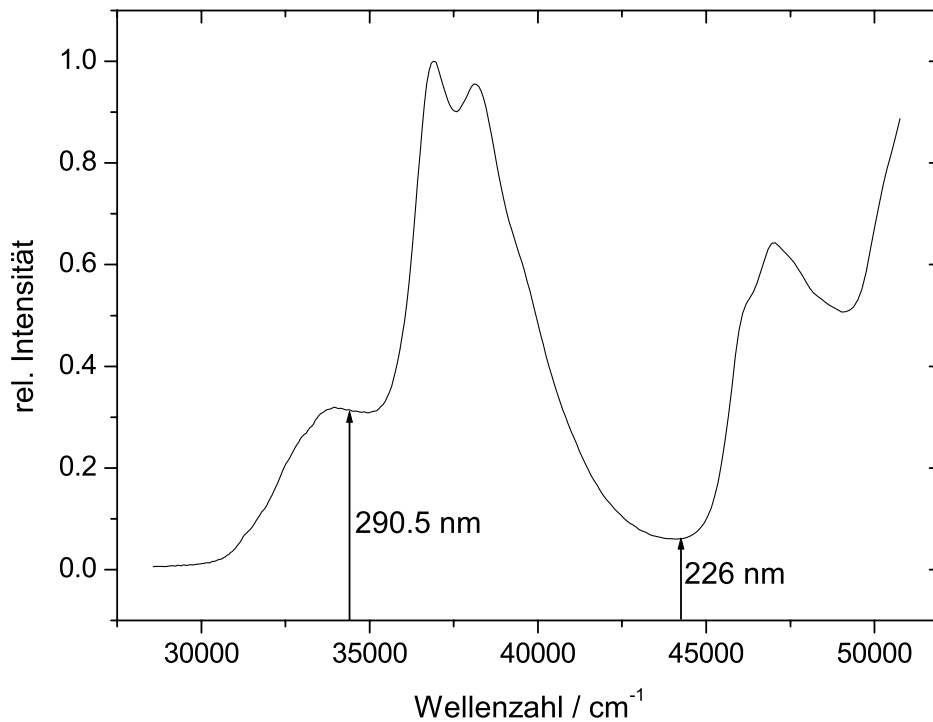


Abb. 7.2: UV-Absorptionsspektrum von Nitrosobenzol in der Gasphase. Die Pfeile markieren die beiden Photolysewellenlängen, bei denen Ion-Imaging Messungen durchgeführt wurden.

Diese sehr kleine Lebensdauer spricht für einen direkten Dissoziationsprozess, bei dem das Nitrosobenzol nach Anregung in den S_2 Zustand ohne vorherige Relaxation zerfällt. Die resultierende Besetzung der Schwingungs- und Rotationsniveaus sollte keinem statistischen Modell folgen. Da die Lebensdauer kleiner als eine Rotationsperiode von Nitrosobenzol (wenige ps) ist, erwartet man außerdem eine anisotrope Verteilung der Fragmente.

Experimente zur Besetzung der rovibronischen Zustände und zur Winkelverteilung der NO Fragmente lieferten jedoch andere Ergebnisse. Erste Messungen zur Photodissoziation von Nitrosobenzol wurden 1989 von Niles und Wight in der Gasphase bei 300 K durchgeführt [64]. Nach der Photolyse mit Licht der Wellenlänge $\lambda_{ph} = 220$ nm wurden 1+1 REMPI Spektren von NO Fragmenten im Schwingungsgrundzustand $v'' = 0$ aufgenommen. Es wurde eine bimoda-

le Besetzung der NO Rotationszustände beobachtet, die bei Rotationsenergien kleiner 1900 cm^{-1} durch eine Boltzmann-Verteilung mit $T \approx 1100\text{ K}$ beschrieben werden kann. Für hohe Rotationsquantenzahlen resultierte eine invertierte, nicht statistische Verteilung viel höherer Temperatur, die auf eine direkte Dissoziation hindeutet. Aufgrund dieser nicht eindeutigen Ergebnisse wurde für den Dissoziationsmechanismus eine Kombination aus einem direkten und einem indirekten Dissoziationskanal vorgeschlagen. Bei späteren Fluoreszenz-Anregungs-Experimenten an NO Fragmenten aus der 266 nm Photolyse von gasförmigem Nitrosobenzol wurde eine rein statistische Besetzung der Rotationszustände beobachtet. Je nach Schwingungszustand v'' wurden Rotationstemperaturen zwischen $T \approx 2400\text{ K}$ für $v'' = 0$ und $T \approx 700\text{ K}$ für $v'' = 3$ gefunden [89]. Die hohe thermische Energie des Nitrosobenzols erschwert bei Raumtemperatur-Messungen die Auswertung der Spektren. Aus diesem Grund wurden in unserer Arbeitsgruppe umfangreiche Fluoreszenz-Anregungs-Experimente im Überschall-Düsenstrahl durchgeführt. Man geht dabei von stark gekühlten Nitrosobenzol Molekülen aus, bei denen nur die untersten Quantenzustände besetzt sind. Zur Photolyse wurde in den S_2 (320 nm, 308 nm, 290 nm) bzw. in den S_3 (255 nm) Zustand angeregt. Alle resultierenden Rotationsverteilungen der NO Fragmente sind mit einem statistischen Modell vereinbar [47, 49]. Die berechneten Rotationstemperaturen liegen zwischen 800 und 1100 K, sind also deutlich niedriger als die Werte in [89]. Die Besetzung der Schwingungsniveaus v'' der NO Fragmente konnte ebenfalls durch ein statistisches Modell angepasst werden, wobei sich eine Schwingungstemperatur von ca. 1380 K ergab. Die Translationsenergie der NO Fragmente konnte aus der Breite ihrer Doppler-Profile bestimmt werden. Die kinetische Energie des Phenyl Radikals lässt sich daraus über Energie- und Impulserhaltung berechnen. Aus der Energiebilanz des Dissoziationsprozesses wurde für die Photolyse bei 255 nm gefolgert, dass nur ca. 8% der gesamten Überschussenergie in Translationsenergie der Fragmente konvertiert wird. Zusammen mit der statistischen Besetzung der Rotations- und Schwingungsniveaus spricht dies für einen indirekten Dissoziationsmechanismus bei dem der ursprünglich angeregte S_n Zustand zunächst durch schnelle interne Konversion in den S_0 oder S_1 Zustand übergeht, und das Molekül anschließend, nach interner Energieumverteilung, dissoziiert. Bei TOF-MS Messungen der NO Fragmente mit einer Photolysewellenlänge $\lambda_{ph} = 266\text{ nm}$ wurden jedoch deutlich höhere Translationsenergien beobachtet [41]. Ungefähr 27% der Exzessenergie wird dabei in kinetische Energie der Fragmente konvertiert. Dieser hohe Wert

widerspricht dem in unserer Gruppe gefundenen Ergebnis. Ein weiterer Widerspruch folgt aus dem jeweils berechneten Anisotropie-Parameter β . Während die gaußförmigen Doppler-Profile der Fluoreszenz-Anregungs-Messungen auf eine thermische und isotrope Fragmentverteilung hindeuten [47, 49, 71], wurde bei den winkelaufgelösten Experimenten im Flugzeit-Massenspektrometer eine stark anisotrope Verteilung der NO Produkte beobachtet. Der berechnete Anisotropie-Parameter beträgt -0.64 und korrespondiert mit einer bevorzugt senkrechten Orientierung des Geschwindigkeitsvektors \mathbf{v} der NO Fragmente zum Übergangsdipolmoment $\boldsymbol{\mu}$ des Nitrosobenzol Moleküls. Bei einer solch stark anisotropen Verteilung würde man mit der in unserer Gruppe verwendeten Messgeometrie prinzipiell einen Dip im Doppler-Profil der NO Fragmente erwarten. Dieser wurde bei den Fluoreszenz-Anregungs-Messungen nicht beobachtet. Bei einer sehr breiten Geschwindigkeitsverteilung, wie der in [41] beschriebenen, kann der Dip jedoch auch bei starker Anisotropie nur sehr schwer oder gar nicht detektiert werden. Das Profil sollte in diesem Fall dennoch messbar von der beobachteten gaußförmigen Verteilung abweichen [72]. Zur endgültigen Klärung der widersprüchlichen Ergebnisse bezüglich der Translationsenergie und der Anisotropie wurden Ion-Images der NO Produkte bei zwei verschiedenen Photolysewellenlängen aufgenommen. Die Winkel- und Geschwindigkeitsverteilung der Fragmente kann damit direkt und simultan ermittelt werden. Insbesondere ist keine Entfaltung zur Bestimmung der Fragmentgeschwindigkeiten nötig. Die Ergebnisse der Ion-Imaging Messungen sind im folgenden Abschnitt zusammengefasst.

7.2 Ion-Imaging von NO aus der UV-Photolyse von Nitrosobenzol

7.2.1 Durchführung der Ion-Imaging Experimente

Nitrosobenzol (98%, Fluka) wurde durch Sublimation im Ölpumpenvakuum bei 65 °C gereinigt. Ungefähr 1 g der sauberen Substanz wurde in den Ofen neben der Düse eingefüllt und während des Ion-Imaging Experiments auf 50 bis 65 °C erhitzt. Auf diese Weise konnte ein konstanter Partialdruck an Nitrosobenzol in der Gasphase eingestellt werden. Für die korrekte Interpretation der Messergebnisse ist es wichtig den eingestellten Partialdrucks zu kennen. Bei hohen

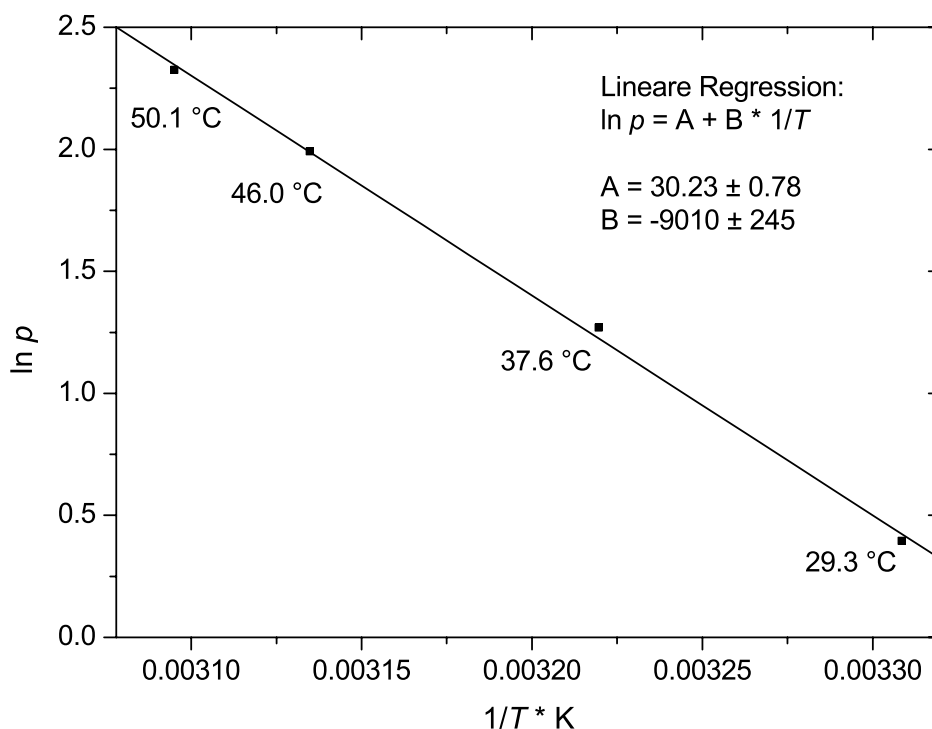


Abb. 7.3: Dampfdruckkurve von Nitrosobenzol.

Partialdrücken können sich aufgrund der tiefen Temperaturen im Überschall-Düsenstrahl möglicherweise Van-der-Waals Cluster aus Nitrosobenzol-Molekülen bilden. Wie in Abschnitt 8.2.2 für *t*-Butylnitrit erläutert wird, kann die Photodissoziation von Nitrosobenzol Molekülen in solchen Clustern völlig andere Ergebnisse liefern als die Dissoziation der Monomere. Eine Clusterbildung muss also durch geeignete Wahl der experimentellen Bedingungen möglichst verhindert werden.

Zur Ermittlung der eingestellten Partialdrücke wurde zunächst die Dampfdruckkurve des Nitrosobenzols aufgenommen. Eine Quarz-Küvette wurde dazu mit wenig festem Nitrosobenzol befüllt, verschlossen und anschließend in die thermostatisierte Halterung eines UV-VIS Absorptionsspektrometers (Lambda 9, Perkin Elmer) eingesetzt. In der Küvette wurden Gasphasen-Absorptionsspektren bei unterschiedlichen Temperaturen T aufgenommen und der jeweils eingestellte Nitrosobenzol-Dampfdruck aus der Extinktion der Absorptionsbande bei 212 nm bestimmt. Aus früheren Absorptionsmessungen ist bekannt, dass der molare Extinktionskoeffizienten $\epsilon = 6480 \text{ l}/(\text{mol cm})$ dieser Bande im Gegensatz zu den Ex-

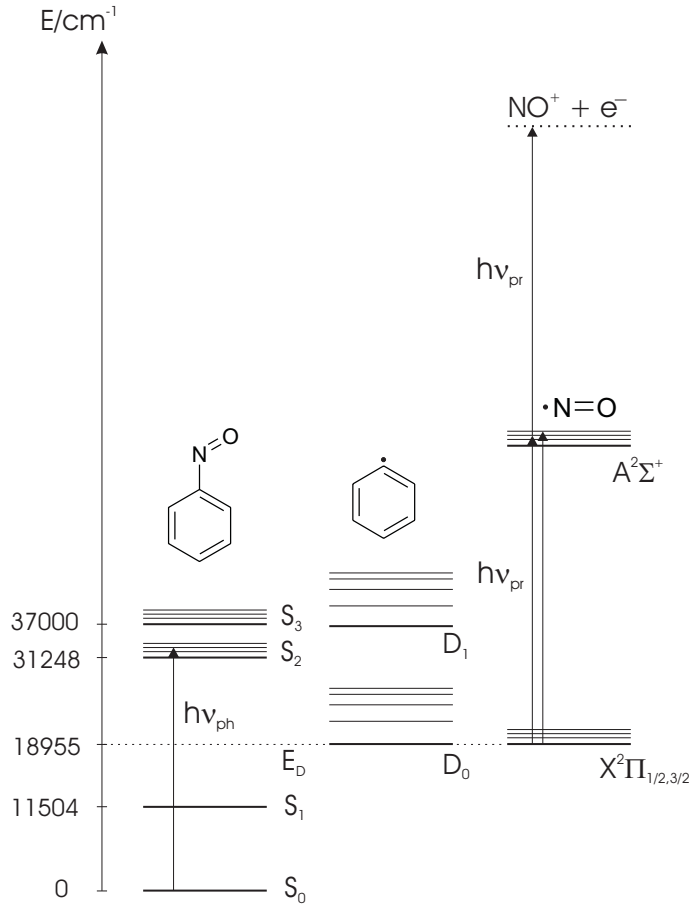


Abb. 7.4: Energieniveauschema für die Photodissoziation von Nitrosobenzol und die Ionisation von NO durch 1+1 REMPI. E_D bezeichnet die Dissoziationsenergie des Nitrosobenzol Moleküls.

tinktionskoeffizienten der anderen Absorptionsbanden lösungsmittelunabhängig ist [81] und sich auch in der Gasphase nur sehr wenig ändert. Der Partialdruck p des Nitrosobenzols in mbar kann dann bei konstanter Schichtdicke $d = 1$ cm der Küvette aus der Extinktion dieser Absorptionsbande wie folgt berechnet werden:

$$p = \frac{E}{\epsilon \cdot d} \cdot \frac{1}{22400} \quad (7.1)$$

Eine Auftragung von $\ln p$ gegen $1/T$ ist in Abbildung 7.3 zusammen mit einem linearen Fit dargestellt. Bei den Temperaturen $T = 50, 60$ und 69 °C wurden Partialdrücke von 10, 24 und 49 mbar bestimmt. Diese stimmen gut mit Ergebnissen aus früheren Dampfdruckmessungen überein [23]. Alle Ion-Imaging Experimente zur Photolyse von Nitrosobenzol wurden mit konstantem Helium

Stagnationsdruck $p_{st} = 2500$ mbar durchgeführt. Der Anteil an gasförmigem Nitrosobenzol ist im verwendeten Temperaturbereich $T = 50 - 60$ °C somit kleiner als 1%. Berücksichtigt man, dass bei t-Butylnitrit erst ab einem Anteil von ca. 2 – 5% eine effektive Clusterbildung beobachtet wurde [13], so kann davon ausgegangen werden, dass bei den Ion-Imaging Messungen hauptsächlich monomeres Nitrosobenzol vorlag. Ein weiteres Indiz hierfür ist die fehlende Temperaturabhängigkeit der Ion-Images. Variation der Ofentemperatur zwischen 50 und 65 °C führte zu keiner Veränderung der Fragmentverteilung.

Wie in Abbildung 7.2 dargestellt, erfolgte die Photolyse von Nitrosobenzol bei zwei verschiedenen Wellenlängen, die das Molekül entweder in den S_2 oder in den Bereich zwischen S_3 und S_4 Zustand anregen. Trotz des Minimums im Absorptionsspektrum konnten bei 226 nm noch ausreichend NO Fragmente detektiert werden. Die entsprechenden Messungen wurden mit einem einzelnen Farbstofflaser zur Photolyse und Ionisation durchgeführt. Bei den Messungen mit $\lambda_{ph} = 290.5$ nm wurden zwei Laser eingesetzt. Der Photolyselaser wurde mit dem Farbstoff Rhodamin 6G betrieben und mit einem KDP-Kristall frequenzverdoppelt. Die Abtrennung der Fundamentalfrequenz erfolgte durch einen Schott UG 5 Filter. Die Konfiguration des Ionisationslasers entspricht den in Abschnitt 5.1.4 gemachten Angaben. Der Ablauf einer Ion-Imaging Messung ist in Abbildung 7.4 anhand eines Energieniveauschemas dargestellt.

7.2.2 Ergebnisse und Diskussion

Die Ion-Imaging Messungen zur Photodissoziation von Nitrosobenzol im S_2 bzw. S_3/S_4 Zustand wurden bei Photolysewellenlängen von 290.5 nm bzw. 226 nm durchgeführt. Abbildung 7.5 zeigt einen Ausschnitt aus dem 1+1 REMPI Spektrum der dabei gebildeten NO Fragmente. Die Zuordnung der Rotationslinien erfolgte, wie in Abschnitt 4.3 beschrieben, durch Vergleich mit berechneten Übergangsfrequenzen. Für die Ion-Imaging Messungen wurden isolierte Übergänge ausreichender Intensität im Bereich $j'' = 6.5 - 29.5$ ausgewählt, und die Frequenz des Ionisationslasers entsprechend angepasst. Da die eingestellten Wellenlängen λ_{ion} zwischen 225 – 226 nm liegen, kann der Abfragelaser neben der Ionisation zusätzlich nicht dissoziierte Nitrosobenzol Moleküle in den S_3 bzw. S_4 Zustand anregen. Die bei 290.5 nm aufgenommenen Ion-Images bestehen somit aus zwei Anteilen. Zum einen werden NO Fragmente aus der S_2 Dissoziation, zum anderen aber auch aus der S_3 bzw. S_4 Photolyse detektiert. Diese haben aufgrund

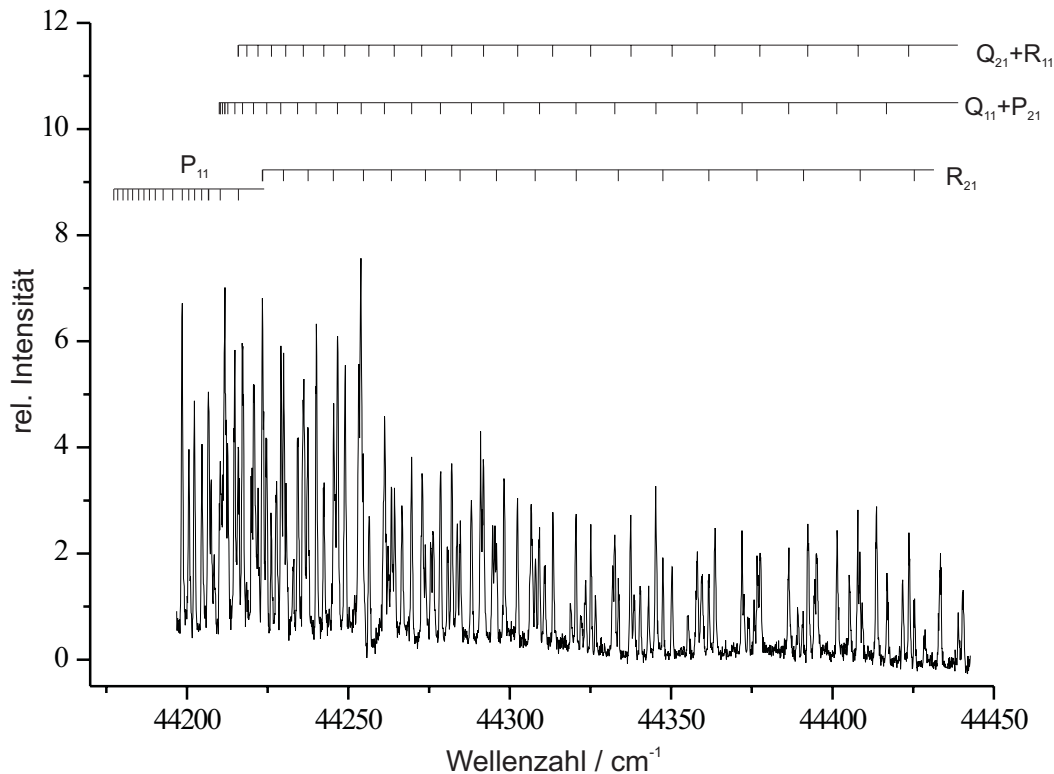


Abb. 7.5: 1+1 REMPI Spektrum von NO Fragmenten im Zustand $^2\Pi_{1/2}$ ($v'' = 0$) aus der 290.5 nm Photodissoziation von Nitrosobenzol.

der höheren Überschussenergie eine andere Geschwindigkeitsverteilung, müssen also zunächst vom gewünschten S_2 Ionensignal separiert werden. In der Praxis wurde deswegen bei jeder untersuchten Rotationsquantenzahl j'' ein Ion-Image mit beiden Lasern und eines, das nur vom Ionisationslaser alleine stammt, aufgenommen. Durch Subtraktion der beiden Bilder konnte der Anteil an Ionen aus der S_3 bzw. S_4 Photolyse auf ein Minimum reduziert werden. Zusätzlich wurde der Ionisationslaser bei allen Messungen soweit wie möglich abgeschwächt.

In Abbildung 7.6 sind zwei Ion-Images von NO Fragmenten im Zustand $^2\Pi_{1/2}$ ($v'' = 0$, $j'' = 14.5$) dargestellt. Bild (a) wurde mit nur einem Laser zur Photolyse und Ionisation bei 226 nm aufgenommen. Bild (b) resultiert aus einer Messung mit zwei Lasern bei einer Photolysewellenlänge von 290.5 nm, wobei das entsprechende Bild, das der Photolyselaser allein erzeugt, bereits abgezogen wurde. Beide Fragmentverteilungen sind vollständig isotrop, mit einem Intensitätsmaximum im Zentrum des Bildes. Abbildung 7.7 zeigt Intensitätsprofile

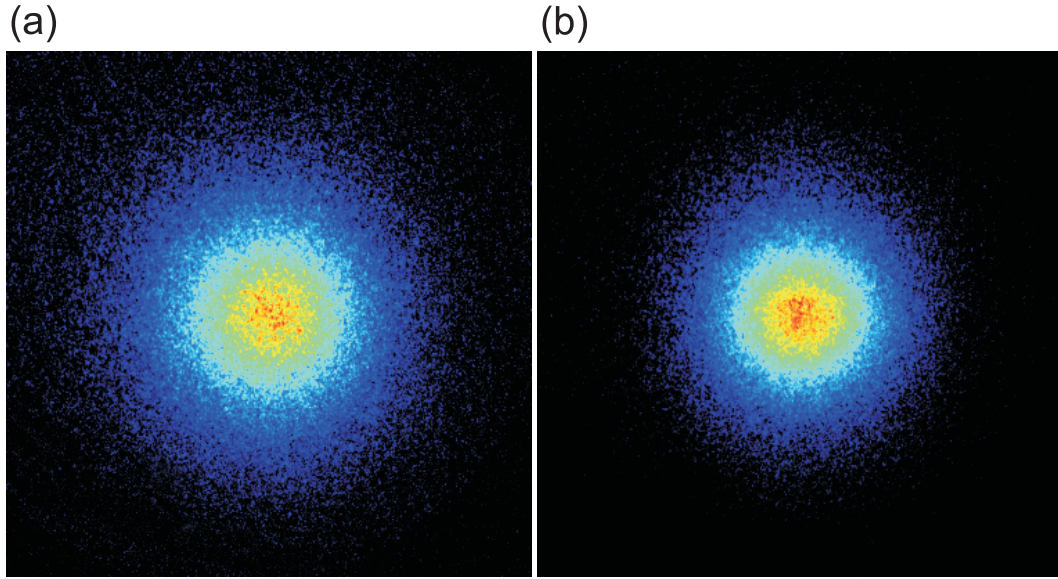


Abb. 7.6: (a) Ion-Image von NO Fragmenten aus der Photodissoziation von Nitrosobenzol bei 226 nm. Zur Ionisation wurde der Photolyse-/Abfragelaser auf die $P_{21}+Q_{21}$ ($j'' = 14.5$) Linie des $A\ ^2\Sigma^+ (v' = 0) \leftarrow X\ ^2\Pi_{1/2} (v'' = 0)$ Übergangs eingestellt. (b) Ion-Image von NO Fragmenten aus der Photodissoziation von Nitrosobenzol bei 290.5 nm. Zur Ionisation wurde der selbe Übergang wie in (a) angeregt.

der Summe aller Zeilen (a) und der Summe aller Spalten (b) für Bild (b). Beide Summenprofile lassen sich gut durch Gauß-Kurven annähernd gleicher Standardabweichung $\sigma \approx 486 \pm 12$ m/s anpassen. Zufällig gewählte Profile einzelner Zeilen und Spalten konnte ebenfalls durch entsprechende Gauß-Kurven gefittet werden. Die gesamte Fragmentverteilung entspricht somit in guter Näherung einer zweidimensionalen Gauß-Verteilung. Der geringe Unterschied der Halbwertsbreiten von Zeilen- und Spaltenprofil ist teilweise auf das in Ausbreitungsrichtung des Lasers größere Ionisationsvolumen zurückzuführen (siehe Abschnitt 6.2). Die Standardabweichungen σ wurden bei jeder Photolysewellenlänge und für jeden untersuchten Rotationszustand j'' des NO Fragments durch Auswertung von jeweils 6 Ion-Images bestimmt. Aus Abbildung 7.6(a) und fünf weiteren Ion-Images von NO Fragmenten im Zustand $^2\Pi_{1/2} (v'' = 0, j'' = 14.5)$ wurde ein Wert $\sigma = 594 \pm 20$ m/s berechnet. Aufgrund der höheren Überschussenergie ist dieser deutlich höher als der entsprechende Wert bei 290.5 nm.

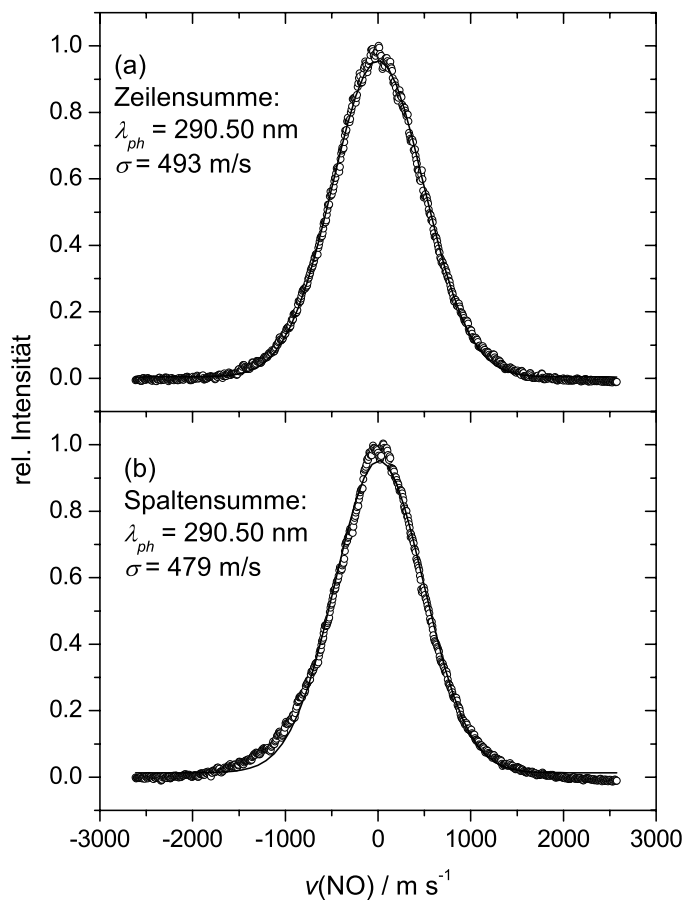


Abb. 7.7: (a) Integration von Abbildung 7.6(b) entlang der Spalten und (b) entlang der Zeilen. Beide Kurven wurden durch Gauß-Funktionen gefittet.

Wie in Abschnitt 4.1.3 gezeigt, ergibt die Abel-Inversion einer Gauß-Verteilung wieder eine Gauß-Kurve mit identischer Standardabweichung σ . Die Ion-Images von NO Fragmenten aus der Photodissoziation von Nitrosobenzol können deswegen direkt ohne vorherige Inversion ausgewertet werden. Typische Artefakte der Abel-Inversion, wie die Verstärkung des Rauschens in der Nähe des Bildzentrums, treten somit nicht auf. Die berechneten Fragmentverteilungen zeigen ein sehr gutes Signal/Rausch Verhältnis. Als Folge der gaußförmigen Intensitätsverteilung im Ion-Image findet man für die Geschwindigkeitsverteilung der Fragmente eine Maxwell-Boltzmann Verteilung mit einer mittleren Geschwindigkeit $v_{rms} = \sqrt{3} \cdot \sigma$. Bei den Photolysewellenlängen 290.5 bzw. 226 nm wur-

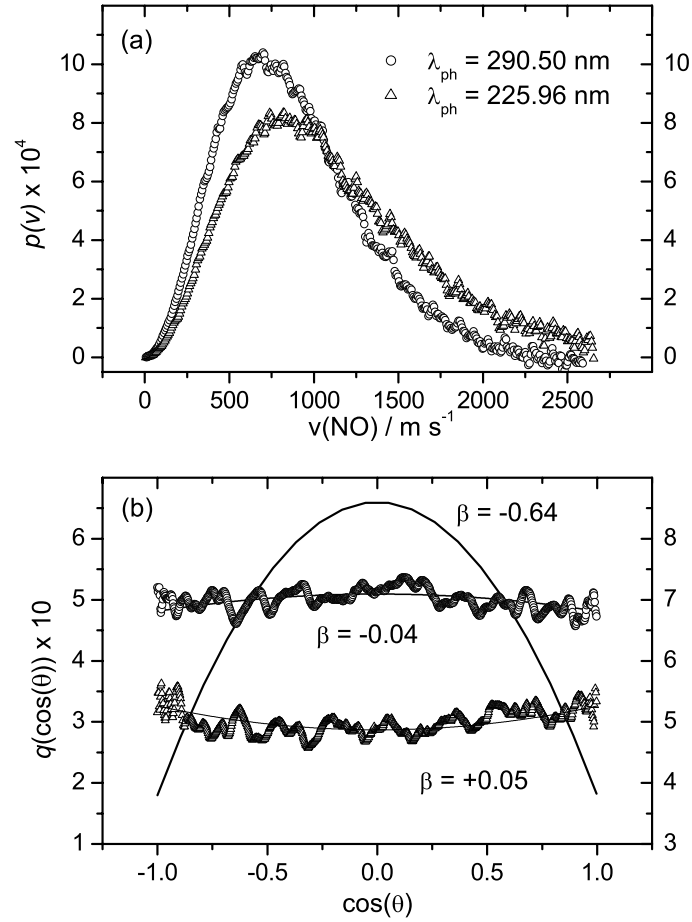


Abb. 7.8: (a) Normalisierte Geschwindigkeitsverteilung $p(v)$ und (b) Winkelverteilung $q(\cos \theta)$ der NO Fragmente im Rotationszustand $j'' = 14.5$ aus der Nitrosobenzol Photolyse bei 290.5 nm (linke Skala) und 226 nm (rechte Skala). Zusätzlich ist eine simulierte Winkelverteilung für $\beta = -0.64$ dargestellt (linke Skala).

den für die NO Fragmente im Zustand $^2\Pi_{1/2}$ ($v'' = 0$, $j'' = 14.5$) die Werte $v_{\text{rms}} = 840 \text{ m/s}$ bzw. $v_{\text{rms}} = 1030 \text{ m/s}$ ermittelt. Die zugehörigen Geschwindigkeitsverteilungen sind in Abbildung 7.8(a) dargestellt.

Abbildung 7.8(b) zeigt die entsprechenden Winkelverteilungen der NO Fragmente, aus denen Anisotropie-Parameter β von ungefähr Null resultieren. Als Vergleich ist in Abbildung 7.8(b) zusätzlich eine simulierte Winkelverteilung für $\beta = -0.64$ dargestellt. Dieser Wert wurde in einer anderen Arbeit bei TOF-MS

λ_{ph} (nm)	j''	$v_{rms}(\text{NO})$ (m/s)	$E_{tr}(\text{NO})$ (cm ⁻¹)	$E_{tr}(\text{Phenyl})$ (cm ⁻¹)	E_{tr}/E_{exc}	β
225.96	14.5	1029 ± 35	1328 ± 90	517 ± 35	0.073	+0.05
290.50	6.5	753 ± 20	711 ± 37	277 ± 15	0.064	+0.00
290.50	12.5	873 ± 24	956 ± 52	372 ± 20	0.086	+0.01
290.50	14.5	842 ± 21	889 ± 44	346 ± 17	0.080	-0.04
290.50	22.5	943 ± 27	1114 ± 64	433 ± 25	0.100	-0.05
290.50	29.5	995 ± 32	1243 ± 80	483 ± 31	0.112	+0.03

Tab. 7.1: Zusammenfassung der Ion-Imaging Ergebnisse zur Nitrosobenzol Photodissoziation. Anhand der mittleren Geschwindigkeiten v_{rms} , die aus den Zeilen- und Spaltenprofilen der Ion-Images bestimmt wurden, konnte die mittlere Translationsenergie E_{tr} beider Fragmente berechnet werden. In den letzten zwei Spalten ist der Anteil an Exzessenergie der in kinetische Energie der Fragmente umgewandelt wird, und der Anisotropie-Parameter β angegeben. Die Fehler sind die Standardabweichungen von 6 Messungen.

Messungen für die Photolyse bei 266 nm gefunden [41].

Neben der zustandsselektiven Detektion von NO Fragmenten im Rotationszustand $j'' = 14.5$ wurden Ion-Images auf anderen Rotationslinien $6.5 \leq j'' \leq 29.5$ aufgenommen. Bei allen Experimenten wurden isotrope und gaußförmige Fragmentverteilungen beobachtet. Die resultierenden mittleren Geschwindigkeiten v_{rms} und die mittleren kinetischen Energien E_{tr} der Fragmente sowie die Anisotropie-Parameter β und die Anteile an Exzessenergie die in kinetische Energie konvertiert werden, sind in Tabelle 7.1 zusammengestellt. Die mittlere kinetische Energie $E_{tr}(\text{NO})$ der NO-Fragmente mit Masse m_{NO} wurde wie folgt berechnet:

$$E_{tr}(\text{NO}) = \frac{1}{2} \cdot m_{NO} \cdot v_{rms}^2 \quad (7.2)$$

Die kinetische Energie der Phenyl-Radikale folgt aufgrund des Impulserhaltungssatzes aus Gleichung (2.5).

Die Ergebnisse in Tabelle 7.1 zeigen eine Korrelation zwischen der Rotationsquantenzahl j'' der NO Fragmente und ihrer kinetischen Energie $E_{tr}(\text{NO})$. Mit steigender Rotationsenergie nimmt die Fragmentgeschwindigkeit zu. Dieser Effekt wurde bereits in früheren Arbeiten bei der Analyse der entsprechenden

Doppler–Profile beobachtet [72]. Die Verbreiterung der Doppler–Banden könnte jedoch auch durch die mit steigender Rotationsquantenzahl j'' zunehmende Λ –Doublet Aufspaltung erklärt werden. Eine eindeutige Aussage bezüglich der Fragmentgeschwindigkeiten ist deshalb erst aufgrund der Ion–Imaging Messungen möglich. Die Ursache und der genaue Mechanismus der Korrelation zwischen j'' und v_{rms} könnte z.B. durch aufwendige quantendynamische Wellenpaket Rechnungen auf den beteiligten Potentialflächen aufgeklärt werden. Solche Rechnungen wurden in dieser Arbeit nicht durchgeführt. Im Folgenden wird auf ein stark vereinfachtes klassisches Modell zur qualitativen Beschreibung der Korrelation eingegangen. Diese kann möglicherweise aus einem impulsiven Drehmoment am N Atom der NO Gruppe von Nitrosobenzol resultieren. Bleibt der Schwerpunkt des NO Fragments nach der Dissoziation in der Ebene des Phenyl Radikals, so ergibt sich die Dissoziationskoordinate als Linearkombination der C–N Streckschwingung, der CNO und CCN Biegeschwingung und der CCNO Torsionsschwingung. Durch diese vier Koordinaten wird die relative Position der beiden Fragmente festgelegt. Es ergeben sich also vier Freiheitsgrade der Relativbewegung. Im einzelnen sind dies die beiden Komponenten des Geschwindigkeitsvektors \mathbf{v} von NO in der Ebene des Phenyl Radikals und die beiden Rotationsfreiheitsgrade des NO Fragments. Wenn die CNO Biegeschwingung oder die C–N Streckschwingung einen großen Beitrag zur Reaktionskoordinate liefert, so sind beide zum Zeitpunkt der Dissoziation in einem hoch angeregten Zustand. Folglich wird beim Bruch der C–N Bindung ein Impuls bzw. ein Drehimpuls auf das N–Atom des NO Fragment übertragen, der zur Translation bzw. zur Rotation des Fragments beiträgt. Ändert sich dieser Impuls, so ändert sich auch die Rotations– bzw. Translationsenergie. Wie in Abbildung 7.9 am Beispiel der C–N Schwingung dargestellt, führt dies zu einer Korrelation zwischen der Geschwindigkeit v_{rms} und der Rotationsquantenzahl j'' .

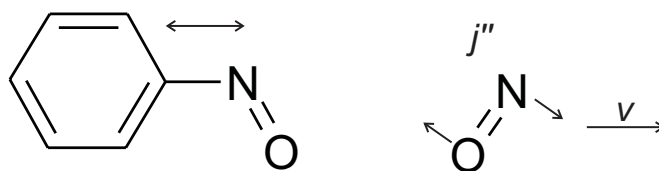


Abb. 7.9: Korrelation zwischen der Geschwindigkeit v und der Rotationsquantenzahl j'' des NO Fragments als Folge der C–N Streckschwingung des Nitrosobenzols.

Bei allen Ion-Imaging Messungen wurden isotrope Fragmentverteilungen mit Anisotropie-Parametern nahe Null gefunden. Dies ist im Einklang mit den Ergebnissen aus früheren Fluoreszenz-Anregungs-Experimenten im Überschall-Düsenstrahl, bei denen unabhängig von der Photolysewellenlänge stets gaußförmige Doppler-Profile der NO Fragmente beobachtet wurden [47, 49, 71, 72]. Durch winkelaufgelöste TOF-MS Messungen von Huang et al. wurde im Gegensatz dazu ein Anisotropie-Parameter von -0.64 ermittelt [41]. Mögliche Gründe für diese Abweichung sollen im Folgenden diskutiert werden. Wie in Abschnitt 8.2.2 erläutert wird, kann die Dissoziation von Van-der-Waals Clustern zu komplett anderen Fragmentverteilungen führen, als die Photolyse der entsprechenden Monomere. Insbesondere kann die Wechselwirkung der gebildeten Fragmente mit der Clusterumgebung zu einer starken Abnahme der ursprünglich vorhandenen Anisotropie führen. Bei der Photolyse von Clustern findet man deswegen häufig isotrop verteilte Fragmente. Anhand der Überlegungen aus Abschnitt 7.2.1 kann eine Clusterbildung von Nitrosobenzol weitgehend ausgeschlossen werden. Die unterschiedlichen Werte des Anisotropie-Parameters sind also nicht darauf zurückzuführen. Hinzu kommt, dass die Messungen von Huang et al., bei denen eine negative Anisotropie gefunden wurde, bei 69 °C durchgeführt wurden, also bei deutlich höheren Nitrosobenzol-Konzentrationen als in dieser Arbeit.

Der stark negative Anisotropie-Parameter in [41] ist möglicherweise eine Folge der hohen Laserintensitäten, die zur Photolyse von Nitrosobenzol eingesetzt wurden. Typische Pulsenergien des verwendeten Nd:YAG Lasers lagen laut [41] bei ca. 40 mJ und sind damit ungefähr um den Faktor 1000 höher als die in dieser Arbeit verwendeten Laserenergien. Durch die hohen Pulsenergien des fokussierten Lasers können verschiedene unerwünschte Effekte auftreten. Beispielsweise kann es zu einer räumlichen Ausrichtung der Moleküle im starken elektrischen Feld des Lasers kommen. Bei einer Pulsenergie von 40 mJ, einer typischen Pulsdauer von 4 ns und einem Strahldurchmesser von 1 mm² am Fokus, beträgt die mittlere Intensität $I \approx 10^9 \text{ W cm}^{-2}$. Für CS₂ wurde mit Lichtpulsen der Länge 35 ps, bei 532 nm und Intensitäten im Bereich $10^{12} - 10^{14} \text{ W cm}^{-2}$ eine effiziente Ausrichtung der Moleküle beobachtet [50, 51]. Eine Ausrichtung von 3,4-Dibromothiophen gelang mit elliptisch polarisiertem Licht der Wellenlänge 1064 nm und der Intensität $10^{11} - 10^{12} \text{ W cm}^{-2}$ [53]. Der Grad der Ausrichtung eines Moleküls ist proportional zur Anisotropie der Polarisierbarkeit. Diese erhöht sich stark, wenn die Frequenz des elektrischen Feldes mit der Frequenz eines elek-

trischen Übergangs übereinstimmt. Ist diese Verstärkung in der Größenordnung $10^2 - 10^3$, so könnten die von Huang et al. verwendeten Laserpulse zur einer Ausrichtung der Nitrosobenzol Moleküle geführt haben. Da die Rotation des Moleküls dadurch eingeschränkt wäre, könnte eine anisotrope Verteilung der Photolysefragmente resultieren.

Neben der Ausrichtung der Nitrosobenzol Moleküle kann die hohe Laserenergie auch zur Anregung von Mehrphotonenprozessen führen. Aus Fluoreszenz-Anregungs-Experimenten ist die Lebensdauer $\tau \approx 60$ fs des S_2 Zustands bekannt [48]. Geht man von einer isotropen Fragmentverteilung aus, so muss die Zeitspanne bis zur Dissoziation des Moleküls deutlich größer sein und ungefähr im Bereich von 10-100 ps liegen. Der S_2 Zustand geht also zunächst durch schnelle interne Konversion in den langlebigeren S_1 oder S_0 Zustand über. Bei hohen Laserintensitäten kann das System im Anschluss ein zweites Photon absorbieren und dadurch in einen höheren Singulettzustand angeregt werden. Dieser ist möglicherweise repulsiv entlang der C-N Bindungskordinate und führt zur Dissoziation des Moleküls. Erfolgt die Absorption des zweiten Photons ausgehend vom S_1 Zustand mit A'' Symmetrie in ein höher angeregtes Niveau mit A' Symmetrie, so ist das korrespondierende Übergangsdipolmoment μ senkrecht zur Molekülebene orientiert und man findet einen negativen Anisotropie-Parameter. Im Folgenden wird abgeschätzt, ob eine solche Zweiphotonen-Absorption bei der von Huang et al. verwendeten Laserintensität möglich ist. Die Übergangsrate σF der $S_1 \rightarrow S_n$ Anregung durch das zweite Photon muss dazu größer oder zumindest gleich der Dissoziationsrate k aus dem S_1 Zustand sein. Die weiter oben berechnete Intensität $I = 10^9 \text{ W cm}^{-2}$ des Photolyselasers entspricht einem Photonenfluss $F = 1.3 \cdot 10^{27} \text{ Photonen cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$. Für den Absorptionsquerschnitt σ der $S_1 \rightarrow S_n$ Anregung wird ein Wert von ungefähr 10^{-17} cm^2 angenommen. Es resultiert eine Anregungsrate $\sigma F = 1.3 \cdot 10^{10} \text{ s}^{-1}$. Diese liegt in der gleichen Größenordnung wie die Dissoziationsrate $k \approx 10^{10} \text{ s}^{-1}$. Im Rahmen dieser Abschätzung wird also ein größerer Anteil der im S_1 Zustand vorliegenden Nitrosobenzol Moleküle in ein höheres Singulettniveau angeregt und kann somit zur anisotropen Fragmentverteilung beitragen.

Zusammenfassend konnten anhand der Ion-Imaging Experimente einige strittige Punkte bezüglich des Dissoziationsmechanismus von Nitrosobenzol geklärt werden. Die ermittelten Geschwindigkeits- und Winkelverteilungen der NO Fragmente sind im Einklang mit den Ergebnissen aus früheren Fluoreszenz-Anregungs-Experimenten und deuten auf einen indirekten Dissoziationsmechanis-

mus hin. Das Nitrosobenzol-Molekül wird zunächst in einen höheren Singulettzustand überführt, der nach ca. 60 fs in das S_1 oder S_0 Niveau relaxiert. Aus der statistischen Besetzung der rovibronischen Zustände und der isotropen Fragmentverteilung kann geschlossen werden, dass die Lebensdauer dieses Zustands relativ groß ist (10-100 ps), und dass das Molekül erst nach interner Energieumverteilung dissoziiert.

8 Photodissoziation von t-Butylnitrit im S₂ Zustand

Neben der Photodissoziation von Nitrosobenzol wurde in dieser Arbeit die Photolyse von t-Butylnitrit im S₂ Zustand ($\lambda_{ph} = 220 - 240$ nm) mit Ion-Imaging untersucht. Im Gegensatz zu den früher von anderen Arbeitsgruppen durchgeführten FAS- oder TOF-MS Experimenten erlaubt diese Methode eine direkte und simultane Bestimmung der Winkel- und Geschwindigkeitsverteilung der NO Fragmente. Durch zustandsselektive Ionisation über einen 1+1 REMPI Prozess können beide Verteilungen für unterschiedliche Schwingungs- und Rotationszustände der NO Fragmente untersucht werden. Solche Daten sollten einen detaillierten Einblick in den Dissoziationsmechanismus liefern.

8.1 Physikalische Eigenschaften und Photochemie von t-Butylnitrit

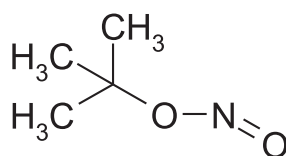


Abb. 8.1: Struktur von anti-t-Butylnitrit (M=103.12 g/mol).

t-Butylnitrit gehört zur Substanzklasse der Alkylnitrite R-ONO, die durch Reaktion von NaNO₂, verdünnter Schwefelsäure und dem entsprechenden Alkohol R-OH synthetisiert werden können. Ihre Gasphasen-IR-Spektren zeigen bei Raumtemperatur abhängig vom Rest R eine mehr oder weniger ausgeprägte Doppelstruktur der N=O Streckschwingung sowie der O-N=O Biegeschwingung.

Diese Doppelpeaks wurden auf das Vorhandensein zweier Rotationsisomere zurückgeführt, siehe Abbildung 8.2. Aus dem Intensitätsverhältnis I_{anti}/I_{syn} der beiden IR-Banden kann der Anteil an anti und syn Isomer bestimmt werden. Geht man von primären zu sekundären und tertiären Nitriten über, so nimmt der Anteil an anti Isomer zu. Für das Methylnitrit findet man bei 23 °C einen Wert I_{anti}/I_{syn} von ungefähr 1/2 [27], für t-Butylnitrit ergibt sich ein Verhältnis von ca. 35. t-Butylnitrit liegt also bei Raumtemperatur fast ausschließlich in der anti-Form vor [82].



Abb. 8.2: Rotationsisomerie bei Alkylnitriten.

Untersuchungen an HONO haben gezeigt, dass dieses Molekül im S₁ Zustand zur Punktgruppe C_s gehört [24]. In Analogie dazu geht man von einer planaren CONO Gruppe im t-Butylnitrit aus. Der S₁ Zustand beider Moleküle hat A'' Symmetrie, der Grundzustand S₀ und der S₂ Zustand haben A' Symmetrie [52, 75, 84]. Bei elektronischen Übergängen vom S₀ in den S₁ Zustand liegt das Übergangsdipolmoment aufgrund der unterschiedlichen Symmetrien senkrecht zur Molekülebene, bei Übergängen in den S₂ Zustand in der Molekülebene. Die Absorptionsspektren der Alkylnitrite unterscheiden sich nur wenig voneinander und gleichen dem Spektrum des HONO-Moleküls. In Abbildung 8.3 ist das Gasphasen-Absorptionsspektrum von t-Butylnitrit dargestellt. Die relativ schwache S₁ Bande ($\epsilon_{max} \approx 200$ l/(mol cm)) zeigt eine deutliche Schwingungsprogression mit einer Wellenzahl von ungefähr 1100 cm⁻¹. Die Progression wurde der N=O Streckschwingung zugeordnet (Niveaus v^*). Es handelt sich bei der S₁ Bande um einen $n\pi^*$ Übergang (A''←A'), bei dem ein Elektron vom freien Elektronenpaar eines Sauerstoffatoms in ein antibindendes π^* Orbital angeregt wird. Im Gegensatz zum S₁ Übergang zeigt die intensivere S₂ Bande bei 220 nm keinerlei Schwingungsstruktur. Die Bande wurde einem $\pi\pi^*$ Übergang (A'←A') zugeordnet, bei dem ein Ladungstransfer von der (CH₃)₃CO Gruppe zur NO Gruppe erfolgt ($\epsilon_{max} \approx 1800$ l/(mol cm)) [12].

Die Zuordnung des $n\pi^*$ und $\pi\pi^*$ Übergangs konnte durch REMPI-Messungen

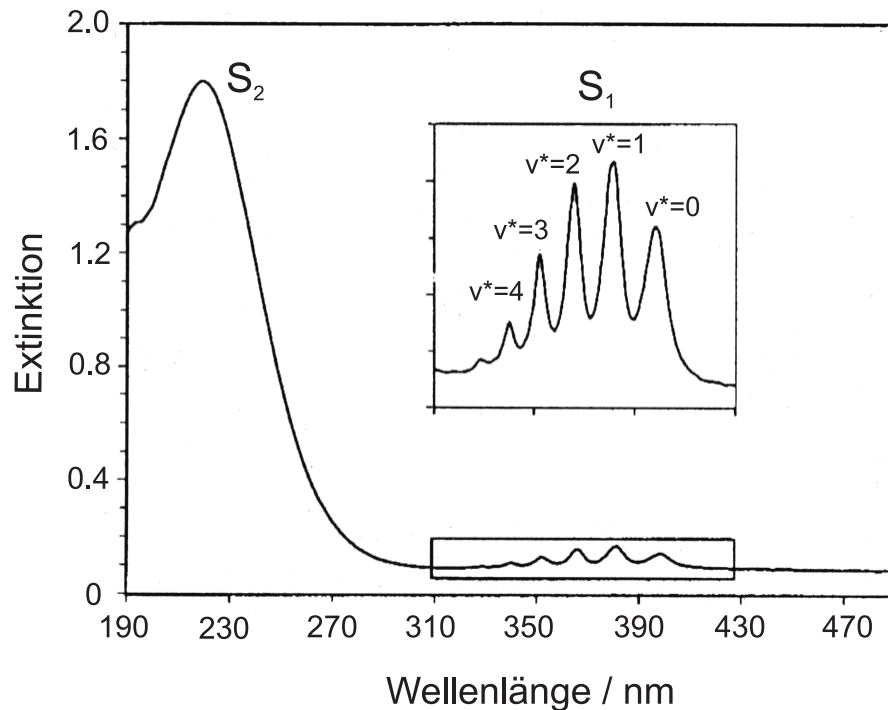


Abb. 8.3: Absorptionsspektrum von t-Butylnitrit in der Gasphase (aus [14]).

an NO Fragmenten aus der Photolyse von räumlich orientierten t-Butylnitrit Molekülen bestätigt werden [14]. Die t-Butylnitrit Moleküle mit einem permanenten Dipolmoment von ungefähr 3.4 D [44] wurden dabei durch starke elektrische Felder mit Feldstärken bis zu 50 kV/cm ausgerichtet. Die Polarisation des Photolyselasers wurde senkrecht oder parallel zur Orientierung des statischen Feldes gewählt. Aus den Intensitätsverhältnissen der jeweils gebildeten NO Fragmente konnte die Richtung des Übergangsdipolmoments μ bestimmt werden. In Übereinstimmung mit obiger Zuordnung resultierte für den S_1 eine Orientierung senkrecht zur CONO-Ebene, für den S_2 eine parallel dazu.

Sowohl die Anregung in den S_1 als auch in den S_2 Zustand führt zu einer sehr effektiven Photodissoziation des t-Butylnitrits mit einer Quantenausbeute von ungefähr 1 [12]. Der Dissoziationsmechanismus ist für beide Fälle unterschiedlich. Als Folge der Anregung in den S_1 wurde eine sehr schnelle Schwingungs-Prädissoziation postuliert, die Anregung in den S_2 führt zu einer direkten Dissoziation auf einer entlang der Dissoziationskoordinate rein repulsiven Potentialfläche. Mit Hilfe von Pump-Probe Experimenten wurde die Lebensdauer des S_1 Zustands $\tau = 130 \pm 50$ fs bestimmt [58]. Aus den Doppler-Profilen der NO Frag-

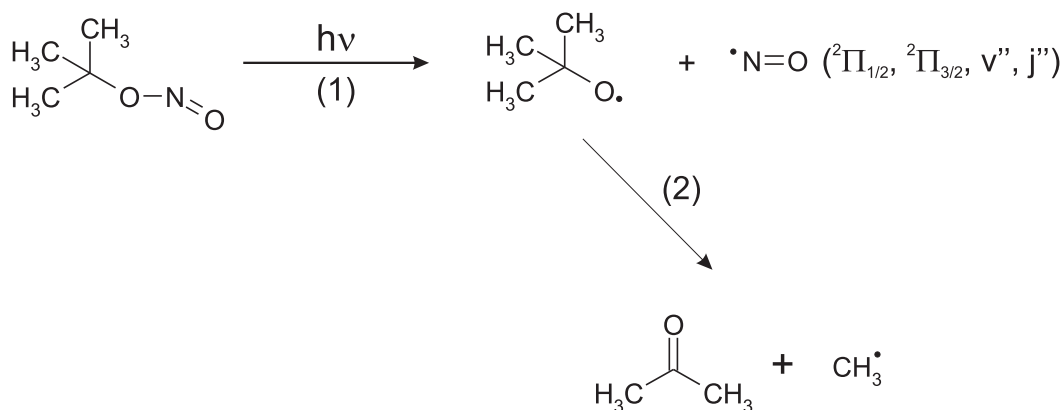


Abb. 8.4: Photodissoziation von t-Butylnitrit. Im primären Schritt (1) wird die O–N Bindung ($D_0 = 14308 \text{ cm}^{-1}$) homolytisch gespalten und es entsteht ein t-Butoxy und ein NO Radikal. Ersteres ist instabil und zerfällt in einer Folgereaktion (2) in Aceton und ein Methyl Radikal.

mente konnte der Anisotropie-Parameter $\beta = 1.06 \pm 0.04$ und eine Obergrenze für die Lebensdauer des S₂ Zustands von $\tau < 420 \text{ fs}$ abgeschätzt werden [76]. Bei der Photolyse von gasförmigem t-Butylnitrit mit Licht der Wellenlänge $\lambda_{ph} = 253.7 \text{ nm}$ wurde das Hauptprodukt Aceton, sowie die Nebenprodukte Methylnitrat, Stickstoff und Nitromethan gefunden [57]. Die Bildung des Hauptprodukts kann folgendermaßen erklärt werden. Im primären Schritt der S₁ bzw. S₂ Photolyse wird die RO–NO Bindung im Alkylnitrit durch Absorption eines Photons homolytisch gespalten. Wie in Abbildung 8.4(1) dargestellt, entsteht ein t-Butoxy Radikal und ein NO Fragment. Dieses liegt im Fall der S₁ und der S₂ Dissoziation in einem der beiden elektronischen Grundzustände ${}^2\Pi_{1/2}$ oder ${}^2\Pi_{3/2}$ vor. Je nach Überschussenergie und Dissoziationsmechanismus findet man eine unterschiedliche Besetzung der Rotationszustände j'' und der Schwingungsniveaus v'' des NO Fragments. Die Bindungsenergie D_0 der gespaltenen O–N Bindung beträgt für das t-Butylnitrit 14308 cm^{-1} [75]. Die Dissoziationsenergien anderer Alkylnitrite unterscheiden sich nur geringfügig von diesem Wert [24]. Das gebildete t-Butoxy Radikal kann weiterzerfallen in ein Methyl Radikal und Aceton (Abbildung 8.4(2)). Weitere Produkte können als Folge von Nebenreaktionen des Methyl und NO Fragments gebildet werden. In frühen Arbeiten von Coe und Doumani wurde bei der Photolyse mit einer Quecksilberdampflampe Nitrosomethan bzw. dimeres Nitrosomethan als weiteres Reaktionsprodukt gefunden [17].

Sowohl die S_1 als auch die S_2 Photolyse wurde bereits mit verschiedenen experimentellen Methoden ausführlich untersucht. Vor allem für den S_1 Zustand existiert eine große Zahl von Publikationen, die sich hauptsächlich mit den skalaren und vektoriellen Eigenschaften der gebildeten NO Fragmente beschäftigen. Die wichtigsten Ergebnisse sollen kurz zusammengefasst werden. Rosenwaks et al. haben 1986 die Besetzung der Λ -Doublet Zustände und das Alignment des NO Fragments nach der S_1 Dissoziation mit Hilfe der Fluoreszenz-Anregungs-Spektroskopie untersucht. Es ergab sich eine bevorzugte Besetzung des antisymmetrischen Π^- Λ -Doublet Zustands ($\Pi^-/\Pi^+ > 1.8$ für $j'' > 30.5$), bei dem sich das freie Elektron des NO Fragments in einem π Orbital senkrecht zur Rotationssebene befindet (A'' Symmetrie) [75]. In späteren Messungen zur Photolyse nach Anregung in den zweiten und dritten Oberton der N=O Streckschwingung wurden ähnliche Werte von $\Pi^-/\Pi^+ = 1.73 \pm 0.14$ ($v^* = 2$) bzw. 2.02 ± 0.1 ($v^* = 3$) gefunden [76]. Der bevorzugt besetzte Π^- Zustand des NO Fragments hat dieselbe Symmetrie A'' wie das in den S_1 Zustand angeregte t-Butylnitrit Molekül. Dies deutet auf einen schnellen und planaren Dissoziationsprozess hin, bei dem die ursprüngliche Symmetrie erhalten bleibt. Weitere Hinweise auf eine Planarität der Dissoziation liefern die ermittelten Alignment-Parameter $A_0^{(2)} = 0.32$ [54, 75] bzw. $A_0^{(2)} = 0.38$ ($v^* = 2$) und $A_0^{(2)} = 0.42$ ($v^* = 3$) [76]. Bei positivem Alignment ist der Drehimpulsvektor \mathbf{j} von NO bevorzugt parallel zum Übergangsdipolmoment $\boldsymbol{\mu}$ von t-Butylnitrit orientiert. Da $\boldsymbol{\mu}$ im Fall des S_1 Übergangs senkrecht zur planaren CONO Gruppe orientiert ist, rotiert das NO Fragment vorzugsweise in der Ebene des t-Butylnitrit Moleküls. Vergleicht man mit Messungen an Methylnitrit, aus denen eine senkrechte Orientierung von \mathbf{j} zum Geschwindigkeitsvektor \mathbf{v} des NO Fragments hervorgeht [8], so spricht der positive Alignment-Parameter für einen größtenteils planaren Dissoziationsprozess. Die Abweichung vom maximalen Alignment ($A_0^{(2)} = 0.8$), d.h. vollständiger Planarität, kann zum Beispiel durch out-of-plane Rotationen oder Torsionsschwingungen des angeregten t-Butylnitrit Moleküls erklärt werden. Die oben angegebenen Werte für den Alignment-Parameter stammen aus Raumtemperaturmessungen. Bei Fluoreszenz-Anregungs-Experimenten im Überschall-Düsenstrahl wurden höhere Werte von beispielsweise $A_0^{(2)} = 0.59$ für $v^* = 2$ [44] gefunden. Dies könnte eine Folge intensiver Kühlung der Rotationsfreiheitsgrade von t-Butylnitrit im Molekularstrahl sein und ist somit im Einklang mit dem Modell der planaren Dissoziation.

Desweiteren wurde bei den Fluoreszenz-Anregungs-Messungen von Rosenwaks

et al. für die S₁ Photolyse eine bevorzugte Besetzung des F₁ (²Π_{1/2}) Niveaus gegenüber dem energetisch höher liegenden F₂ (²Π_{3/2}) Zustand ($n(F_1)/n(F_2) \approx 1.6$) gefunden [76].

Wie bereits angedeutet werden bei der Dissoziation im S₁ und S₂ Zustand NO Fragmente in unterschiedlichen Rotations- und Schwingungszuständen j'' , v'' gebildet. Im Fall der S₁ Photolyse wurde unabhängig vom Schwingungszustand v'' oder v^* für die Besetzung der Rotationsniveaus eine gaussförmige Verteilung mit einem Maximum bei $j''_{max} \approx 31.5$ beobachtet [45]. Die Verteilung kann offensichtlich nicht durch eine Boltzmann-Verteilung beschrieben werden, sondern zeigt eine Besetzungsinversion bei niedrigen j'' Werten. Die Besetzung der Schwingungsniveaus v'' hängt stark vom ursprünglich angeregten Schwingungszustand v^* ab und folgt im Fall der Anregung in den $v^* = 3$ Zustand der für Prädissociationsreaktionen typischen $v'' = v^* - 1$ Regel. Durch einen nicht-adiabatischen Übergang wird ein Schwingungsquant zum Brechen der O-N Bindung verbraucht und es entstehen bevorzugt NO Fragmente in einem um eins erniedrigten Schwingungszustand. Da jedoch auch ein größerer Anteil von NO Fragmenten im Zustand $v'' = v^*$ gebildet wird (ca. 20%), vermutet man als Konkurrenzprozess eine adiabatische Prädissociation. Bei dieser kann die Barriere im S₁, die eine spontane Dissoziation verhindert, durch einen Tunnelprozess überwunden werden. Es geht kein Schwingungsquant verloren und die NO Fragmente liegen im ursprünglich angeregten v^* Zustand vor. Der Anteil der durch eine solche adiabatische Prädissociation gebildeten NO Fragmente nimmt beim Übergang zu niedrigeren v^* erheblich zu. Für $v^* = 2$ ist das Verhältnis von nicht-adiabatischer zu adiabatischer Dissoziation ungefähr 1, bei $v^* = 1$ nur noch ungefähr 1/3 [36]. Die Dissoziation nach Anregung in den Zustand $v^* = 0$ sollte aufgrund der fehlenden Schwingungsenergie rein adiabatisch ablaufen. Soweit bekannt, wurden bisher keine entsprechenden Messungen zur Bestätigung dieser Vermutung durchgeführt. Insgesamt wird bei der Photolyse ungefähr 20% der Überschussenergie E_{ex} in Schwingungsenergie und 12% in Rotationsenergie von NO umgewandelt [76].

Ergänzend zu den Ergebnissen für den S₁ Zustand existiert eine Reihe von Arbeiten, die sich mit der Photolyse von t-Butylnitrit im S₂ Zustand beschäftigen. Bei einer Photolysewellenlänge von $\lambda_{ph} = 250$ nm wurde für das Besetzungsverhältnis $n(A'')/n(A')$ der Λ -Doublet Niveaus des NO Fragments ein Wert von 2.70 gefunden. Der ermittelte Alignment-Parameter beträgt unabhängig vom Rotationszustand j'' ca. $A_0^{(2)} = -0.30$. Aus einer Analyse der Doppler-Profile

der gebildeten NO Fragmente konnte ein Anisotropie-Parameter $\beta = 1.06 \pm 0.04$ bestimmt werden. Die Dissoziation erfolgt also bevorzugt parallel zum Übergangsdipolmoment μ des t-Butylnitrit Moleküls, wobei der Drehimpulsvektor j des NO Fragments senkrecht zu μ orientiert ist. Das Übergangsdipolmoment für den S_2 Übergang liegt in der Molekülebene des t-Butylnitrits ($\pi\pi^*$ Übergang). Neben dem Anisotropie-Parameter (μ - v -Korrelation) wurden Werte von -0.5 bzw. 0.11 für die v - j und die μ - v - j -Korrelationen ermittelt. Diese resultieren aus einer bevorzugt senkrechten Orientierung von v und j sowie einer parallelen Orientierung von μ und v . Der Drehimpulsvektor j des NO Fragments steht senkrecht auf μ und könnte senkrecht oder parallel zur Molekülebene orientiert sein. Bei senkrechter Orientierung kann wie im Fall der S_1 Photolyse auf einen planaren Dissoziationsprozess geschlossen werden. Aus dem Anisotropie-Parameter kann mit Hilfe von Gleichung (2.9) ein oberer Grenzwert für den Winkel χ zwischen dem Übergangsdipolmoment μ und dem Geschwindigkeitsvektor v der NO Fragmente abgeschätzt werden. Es ergibt sich ein Wert $\chi = 34^\circ$ [76]. Für die Besetzung der beiden Spin-Bahn Zustände F_1 und F_2 des NO Fragments findet man anders als bei der Dissoziation aus dem S_1 Zustand ein Besetzungsverhältnis von ungefähr 1 [76].

Die Besetzung der Rotationszustände von NO nach der Photolyse bei 250 nm folgt wie im Fall der S_1 Dissoziation keiner Boltzmann-Verteilung, sondern zeigt eine Besetzungsinversion für niedrige j'' . Das Maximum der Verteilung liegt bei $j''_{max} \approx 53.5$, ist also zu höheren Rotationsquantenzahlen verschoben. Die Analyse der Besetzung der Schwingungsniveaus zeigt, dass ca. 92% der NO Fragmente in $v'' = 0$ gebildet werden. Der Anteil an Fragmenten mit $v'' = 1$ beträgt lediglich ca. 7%. Insgesamt werden nur ungefähr 0.6% der Überschussenergie in Schwingungsenergie des NO Fragments umgewandelt. Der Anteil der Rotationsenergie von NO beträgt ungefähr 19% [1].

Bei der Photolysewellenlänge $\lambda_{ph} = 250$ nm beträgt die, aus Doppler-Profilen bestimmte, mittlere Translationsenergie der NO Fragmente 7995 cm^{-1} [1, 76]. Das entspricht einer Geschwindigkeit von 2520 m/s. Die Halbwertsbreite der Verteilung beträgt 1710 m/s. Der Anteil der Überschussenergie, der in Translationsenergie von NO konvertiert wird, liegt bei ca. 30%. Dieser hohe Wert ist charakteristisch für einen direkten Dissoziationsprozess. Bei TOF-MS Messungen mit einer Photolysewellenlänge von $\lambda = 248$ nm wurden mittlere Translationsenergien von ca. 7235 cm^{-1} bzw. 2970 cm^{-1} für die NO bzw. t-Butoxy Fragmente gefunden. Insgesamt wird ca. 40% der Überschussenergie in Transla-

tionsenergie der Fragmente umgewandelt [24].

Zur theoretischen Beschreibung der Photolyse bei $\lambda_{ph} = 248$ nm verwendeten Huber et al. ein impulsives Modell, bei dem die NO Gruppe als starr und die t-Butoxy Gruppe als beweglich angenommen wurde [24]. Während des Dissoziationsprozesses kann die CO–NO Streckschwingung zur Ausbildung eines Drehmoments am Stickstoffatom beitragen, so dass das NO Fragment nach der Dissoziation in der Molekülebene rotiert. Die berechneten Translations- und Schwingungsenergien der NO Fragmente stimmen für den Fall der 248 nm Photolyse gut mit den experimentellen Ergebnissen überein. Bei Fluoreszenz-Anregungsmessungen mit Photolysewellenlängen zwischen 220 und 250 nm wurde eine Korrelation zwischen der Schwingungsenergie des NO Fragments und der Photolyseenergie beobachtet [13]. Während bei $\lambda_{ph}=250$ nm fast ausschließlich $v'' = 0$ besetzt ist, findet man bei höheren Photolyseenergien eine stark zunehmende Besetzung von angeregten Schwingungsniveaus. Das von Huber et al. eingesetzte Modell, bei dem von einer starren NO Gruppe ausgegangen wird, kann in diesem Bereich nicht zur Beschreibung des Dissoziationsprozesses verwendet werden. Unabhängig vom betrachteten v'' Zustand des NO Fragments wurde für Photolysewellenlängen zwischen 220 und 250 nm stets eine bimodale Verteilung der Rotationszustände j'' gefunden. Die eine Komponente mit Maximum bei $j''_{max} \approx 50.5 - 60.5$ entspricht der bei $\lambda_{ph} = 248$ bzw. 250 nm gefundenen gaußförmigen Verteilung, die andere Komponente mit niedrigerer Intensität besitzt ein Maximum bei ungefähr $j''_{max} \approx 10.5 - 20.5$ und wurde einem zweiten Dissoziationsweg zugeordnet. Für diesen zweiten Dissoziationsweg wurde ein Übergangszustand mit linearer O–N=O Einheit postuliert [13].

Bei der Photolyse im S₁ und der 250 nm Dissoziation im S₂ Zustand werden beide Fragmente im elektronischen Grundzustand gebildet. In einer 1999 veröffentlichten Arbeit wurde die Dissoziation von t-Butylnitrit bei 193 nm mit PLIF (planar laser-induced-fluorescence) untersucht [28]. Aufgrund der hohen Überschussenergie entstehen hauptsächlich elektronisch angeregte t-Butoxy Fragmente sowie NO Fragmente im elektronischen Grundzustand ²II. Diese haben unabhängig vom Schwingungszustand v'' eine relativ geringe Rotationsenergie ($j''_{max} \approx 15.5$) und liegen vor allem in $v'' = 1$ oder höher angeregten Schwingungszuständen vor. Ihre kinetische Energie hängt praktisch nicht von j'' ab und beträgt für $v'' = 2$ ungefähr 3350 cm^{-1} . Beim Übergang zu $v'' = 1$ oder $v'' = 0$ nimmt die Translationsenergie der Fragmente zu ($\Delta E_{tr}^{2 \rightarrow 1} \approx 460 \text{ cm}^{-1}$). Diese Zunahme ist jedoch deutlich geringer als die Abnahme der Schwingungsenergie

(1848 cm⁻¹ pro Schwingungsquant). Für den Anisotropie-Parameter β wurde mit PLIF in einem Effusivstrahl ein Wert von +0.57 ermittelt. Dieser niedrige Wert des Anisotropie-Parameters ist möglicherweise auf die geringe Kühlung und die damit verbundene hohe Rotationsenergie der t-Butylnitrit Moleküle zurückzuführen.

8.2 Ion-Imaging von NO aus der S₂-Photolyse von t-Butylnitrit

8.2.1 Durchführung der Ion-Imaging Experimente

t-Butylnitrit (Aldrich, 90%) wurde durch Destillation bei 68 °C unter Atmosphärendruck gereinigt und anschließend in der Tiefkühltruhe aufbewahrt. Während der Messungen wurde die t-Butylnitrit Konzentration im Expansionsgas über den temperaturabhängigen Dampfdruck der Verbindung eingestellt. Durch Verwendung eines externen Behälters in einem Thermostatisierbad konnten dabei auch Temperaturen unterhalb der Raumtemperatur eingestellt werden. Als Expansionsgas wurde stets Helium verwendet. Bei Raumtemperatur und Atmosphärendruck liegt t-Butylnitrit als gelbe Flüssigkeit mit einem Siedepunkt von 62 – 64 °C vor. Der Dampfdruck p der Verbindung lässt sich in Abhängigkeit von der Temperatur T durch folgende Formel berechnen:

$$\log p = -A/T + B \quad (8.1)$$

Für p in Torr und T in Kelvin wurden die Parameter $A = 1610$ und $B = 7.66$ ermittelt [83]. In dieser Arbeit wurden Messungen bei $T = 25$ °C, $T = 20$ °C, $T = 0$ °C und $T = -13$ °C durchgeführt. Nach Gleichung (8.1) entspricht dies t-Butylnitrit Dampfdrücken von 241 mbar, 195 mbar, 77 mbar und 39 mbar.

Zur Photolyse wurde in die S₂ Absorptionsbande mit Maximum bei ungefähr 220 nm angeregt. Die zustandsselektive Ionisation der gebildeten NO Fragmente erfolgte über einen 1+1 REMPI Prozess mit Wellenlängen zwischen 220 und 240 nm. Da Photolyse und Ionisation im selben Wellenlängenbereich liegen, wurde bei allen Ion-Imaging Experimenten nur ein Farbstofflaser zur Erzeugung und Abfrage der NO Fragmente verwendet. Dieser wurde je nach Wellenlänge mit den Laserfarbstoffen Coumarin 120 (Coumarin 440), Coumarin 47 oder Coumarin 102 betrieben und mit einem BBO I-Kristall frequenzverdoppelt. Die

Fundamentalfrequenz wurde mit einer Anordnung aus 4 Pellin-Broca Prismen abgetrennt.

8.2.2 Ergebnisse und Diskussion

Da die Ion-Imaging Experimente im Überschall-Düsenstrahl durchgeführt werden, können sich je nach Expansionsbedingungen t-Butylnitrit Cluster unterschiedlicher Größe bilden ($[(\text{CH}_3)_3\text{CONO}]_n$). Die Bildung und Photodissoziation (S₁ Zustand) solcher Cluster mit Größen bis $n \approx 50$ wurde 1993 von Huber et al. untersucht [44, 45]. Für eine Mischung aus 5% t-Butylnitrit in Helium bzw. Argon wurde bei Stagnationsdrücken größer als ca. 1900 mbar bzw. 800 mbar aufgrund der starken Kühlung eine extensive Clusterbildung beobachtet. Die Photodissoziation eines Gemisches aus t-Butylnitrit Clustern und Monomeren im S₁ Zustand führte zu einer bimodalen Besetzung der Rotationszustände der NO Fragmente. Die NO Fragmente mit geringer Rotationsenergie ($j'' < 20.5$) stammen dabei ausschließlich aus der Dissoziation von t-Butylnitrit Clustern, die mit hoher Rotationsenergie ($j'' > 20.5$) sowohl aus der Monomer- als auch aus der Cluster-Dissoziation. NO Fragmente in einem t-Butylnitrit Cluster geben durch Wechselwirkung mit der Umgebung einen großen Teil ihrer Rotationsenergie an diese ab und liegen nur noch in niedrigen Rotationsquantenzahlen vor. Bei der Dissoziation von Monomeren oder t-Butylnitrit Molekülen mit NO Gruppen an der Clusteroberfläche erwartet man keine oder nur eine sehr geringe Energieübertragung dieser Art.

Um Aussagen über das Ausmaß der Clusterbildung treffen zu können, wurden REMPI Spektren von NO Fragmenten aus der S₂ Photolyse von t-Butylnitrit bei unterschiedlichen Expansionsbedingungen aufgenommen. Zunächst wurden hohe t-Butylnitrit Konzentrationen (ca. 7%) und hohe Stagnationsdrücke ($p_{st} = 2000$ mbar) eingestellt. Zwei Beispiele für 1+1 REMPI Spektren sind in Abbildung 8.5 bzw. Abbildung 8.6 dargestellt. Wie man anhand der Zuordnung in Abbildung 8.5 erkennen kann, findet man analog zu [45] auch bei der S₂ Photolyse einen Anteil von NO Fragmenten mit geringer Rotationsenergie. Folgt man der Argumentation in [45], so könnte dieser Anteil aus der Dissoziation von t-Butylnitrit Clustern resultieren. Die hohe t-Butylnitrit Konzentration und der hohe Stagnationsdruck sollten eine Clusterbildung begünstigen. Die NO Fragmente mit niedriger Rotationsquantenzahl könnten jedoch auch auf anderem Weg gebildet werden. So führt die thermische Dissoziation von t-Butylnitrit zur

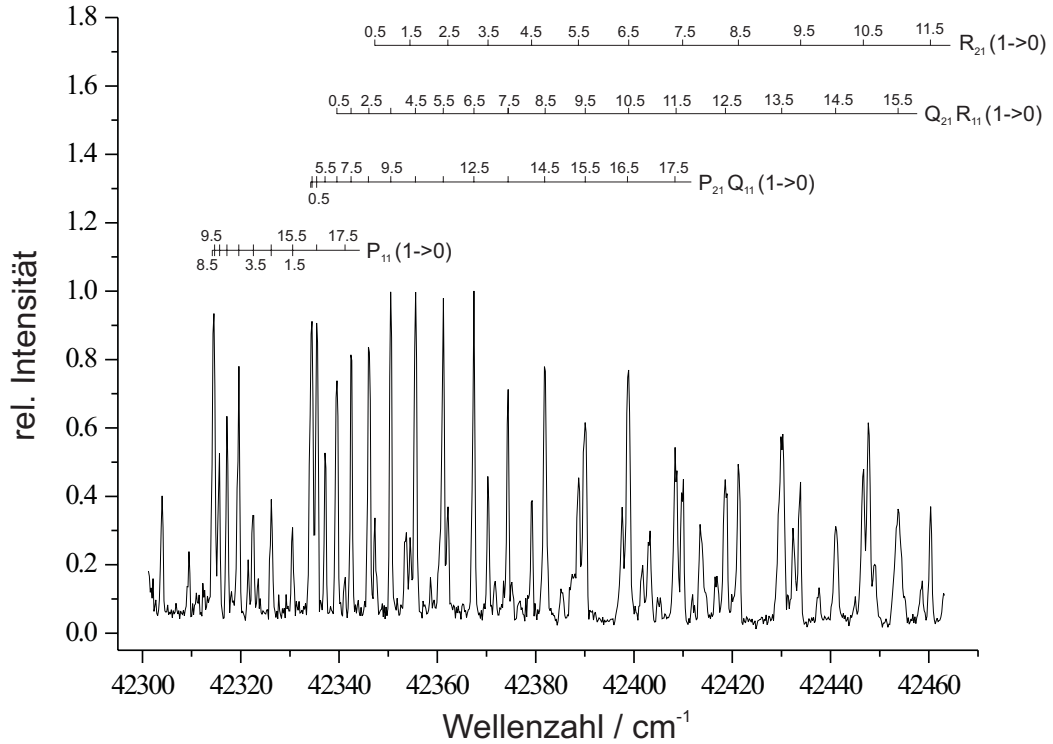


Abb. 8.5: Ausschnitt aus dem 1+1 REMPI Spektrum von NO Fragmenten im Zustand ${}^2\Pi_{1/2}$ ($v'' = 1$), die bei der S_2 Photolyse von t-Butylnitrit gebildet werden (7% TBN, $p_{st} = 2000$ mbar He). Im dargestellten Energiebereich wurden hauptsächlich Übergänge aus niedrigen Rotationszuständen beobachtet.

Bildung von NO Verunreinigungen, die bei der Düsenstrahl-Expansion stark abgekühlt werden und dadurch ebenfalls in niedrigen Rotationszuständen vorliegen. Aufgrund der starken Kühlung kann man jedoch davon ausgehen, dass nur der Schwingungsgrundzustand $v'' = 0$ der NO Radikale besetzt ist. Das in Abbildung 8.5 dargestellte REMPI Spektrum von NO Fragmenten im Zustand $v'' = 1$ kann somit keine Banden von NO Verunreinigungen enthalten.

Alle REMPI und Ion-Imaging Experimente wurden mit Photolysewellenlängen zwischen 220 und 240 nm durchgeführt. In diesem Wellenlängenbereich könnte der von Castle et al. postulierte zweite Dissoziationsweg des Monomers zur Bildung von NO Fragmenten mit niedriger Rotationsenergie führen [13] (siehe Abschnitt 8.1). Um dies zu verifizieren, wurden 1+1 REMPI Spektren von NO bei unterschiedlichen Helium-Stagnationsdrücken p_{st} und identischem t-Butylnitrit

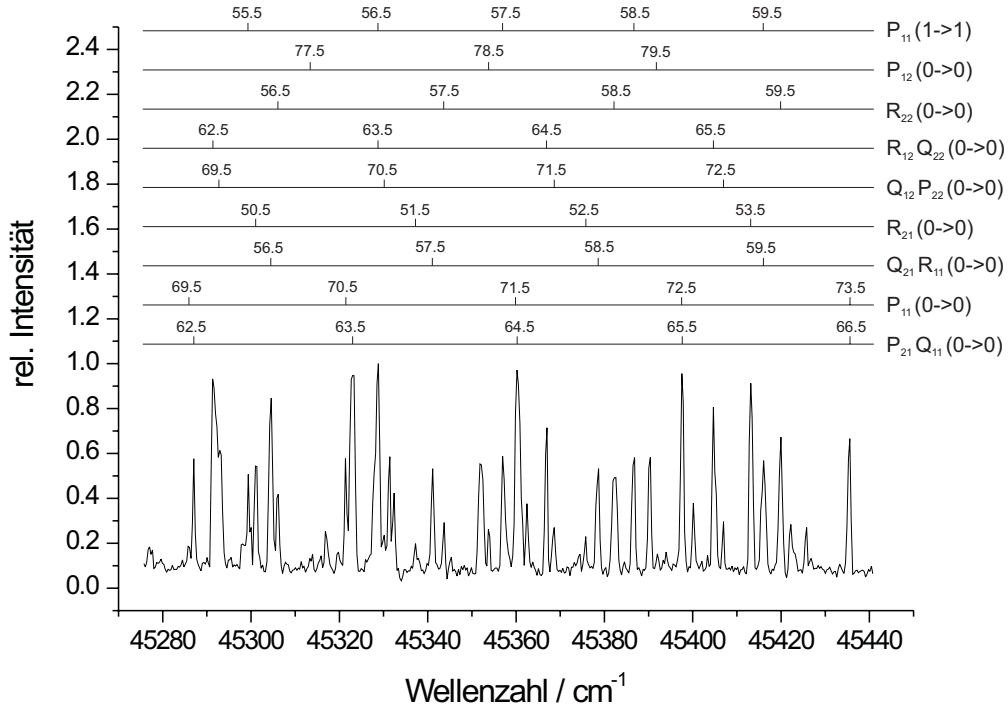


Abb. 8.6: Ausschnitt aus dem 1+1 REMPI Spektrum von NO Fragmenten im Zustand $^2\Pi_{1/2}$ ($v'' = 0$ bzw. 1), die bei der S₂ Photolyse von t-Butylnitrit gebildet werden (7% TBN, $p_{st} = 2000$ mbar He). Im dargestellten Energiebereich wurden hauptsächlich Übergänge aus hohen Rotationszuständen beobachtet.

Partialdruck ($T = 20^\circ\text{C}$, $p = 195$ mbar) aufgenommen. In Abbildung 8.7 sind drei Beispiele dargestellt. Der mit einem Stern markierte Peak entspricht einem Übergang von einem Zustand mit hoher Rotationsquantenzahl $j'' = 64.5$ (R_{21} , $v'' = 2$), alle anderen Banden lassen sich NO Fragmenten in niedrigen Rotationszuständen zuordnen. Im Gegensatz zum markierten Peak nimmt die Intensität dieser Banden mit steigendem Helium Stagnationsdruck p_{st} , also mit zunehmender Abkühlung der t-Butylnitrit Moleküle stark zu. Dieses Verhalten ist möglicherweise die Folge einer verstärkten Clusterbildung bei tiefen Temperaturen. Im Vergleich zu [45] findet aufgrund der höheren t-Butylnitrit Konzentrationen (10 – 17%) bereits bei tieferen Stagnationsdrücken eine Clusterbildung statt. Geht man durch Temperaturniedrigung bei konstantem Stagna-

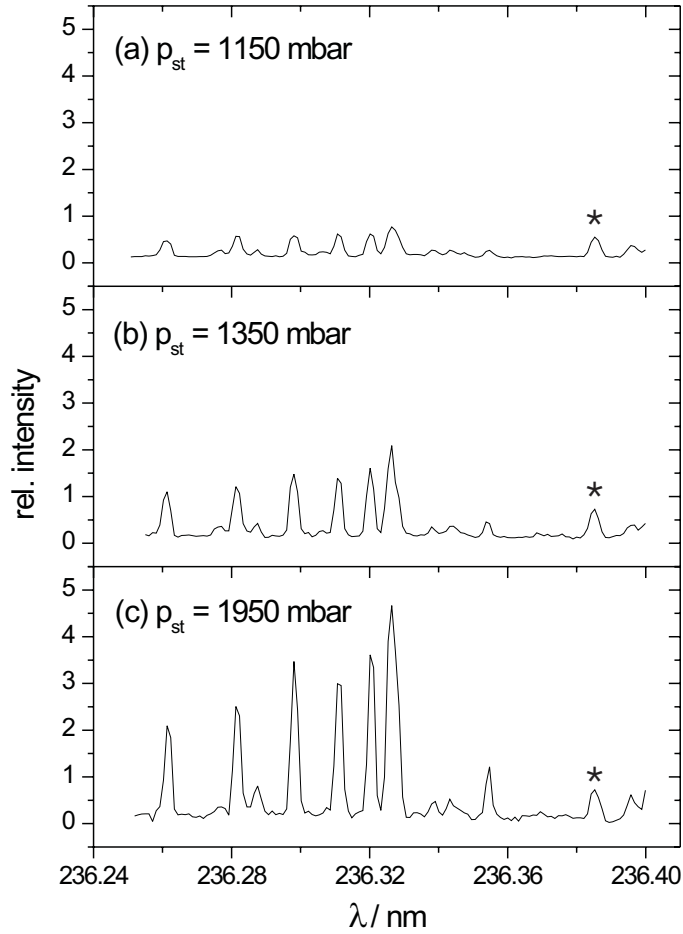


Abb. 8.7: Druckabhängigkeit der REMPI-Spektren von NO Fragmenten aus der S_2 Photolyse von t-Butylnitrit. Die mit (*) gekennzeichnete Bande entspricht einem Übergang aus einem Zustand mit hoher Rotationsquantenzahl $j'' = 64.5$, alle anderen Peaks korrespondieren mit Übergängen aus niedrigen Rotationsniveaus $j'' < 15.5$. Die Spektren wurden bei konstantem t-Butylnitrit Partialdruck von ca. 195 mbar aufgenommen.

tionsdruck $p_{st} = 2000$ mbar zu kleineren t-Butylnitrit Konzentrationen über, so findet man bis $T \approx 0$ °C (4% t-Butylnitrit) praktisch keine Änderung der Intensitätsverhältnisse im Spektrum. Erst bei noch niedrigeren Partialdrücken ($T = -13$ °C, 2% t-Butylnitrit) nimmt der Anteil an Clustern relativ zum Monomersignal ab. Dieses Verhalten ist in Abbildung 8.8 dargestellt.

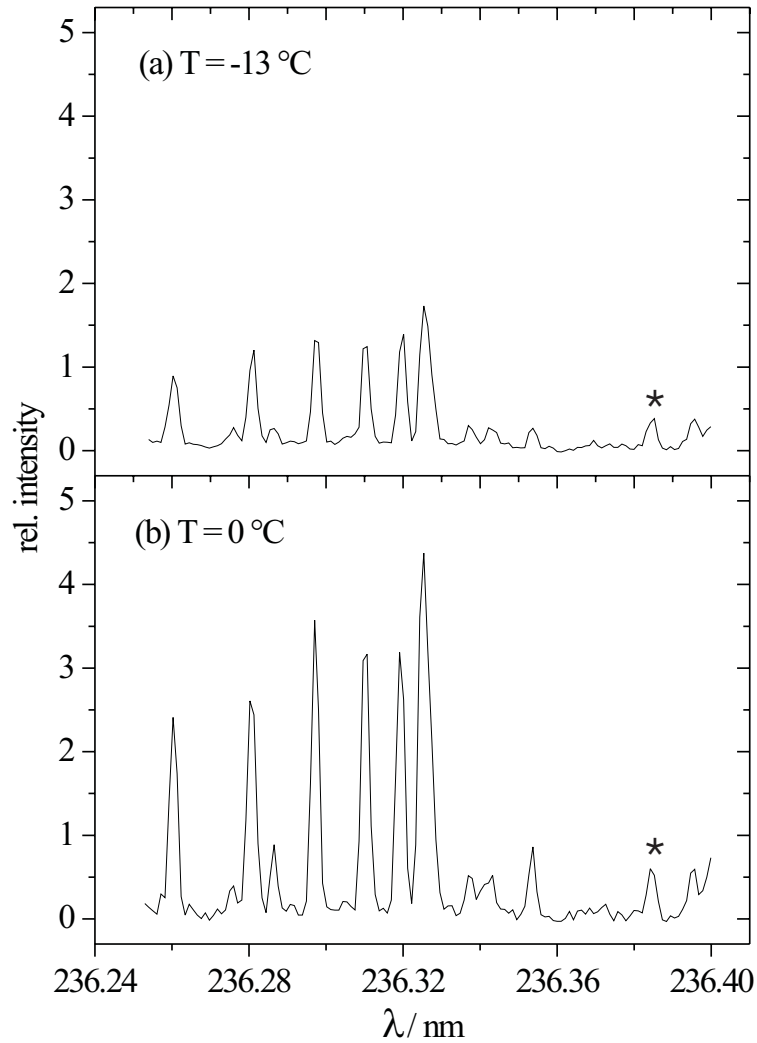


Abb. 8.8: Temperaturabhängigkeit der REMPI-Spektren von NO Fragmenten aus der S₂ Photolyse von t-Butylnitrit. Die mit (*) gekennzeichnete Bande entspricht einem Übergang aus einem Zustand mit hoher Rotationsquantenzahl $j'' = 64.5$, alle anderen Peaks korrespondieren mit Übergängen aus niedrigen Rotationsniveaus $j'' < 15.5$. Die Spektren wurden bei konstantem Helium Stagnationsdruck $p_{st} = 2000$ mbar aufgenommen.

Zur genaueren Analyse der Druckabhängigkeit einzelner Rotationslinien mit hoher und niedriger Rotationsquantenzahl j'' wurden weitere Messungen bei $T = 0$ °C und variablem Stagnationsdruck p_{st} durchgeführt. In Abbildung 8.9 sind die Intensitätsverhältnisse zweier Rotationslinien mit $j'' = 9.5$ und $j'' = 60.5$ dargestellt. Da für beide Messungen sehr unterschiedliche Laserintensitäten er-

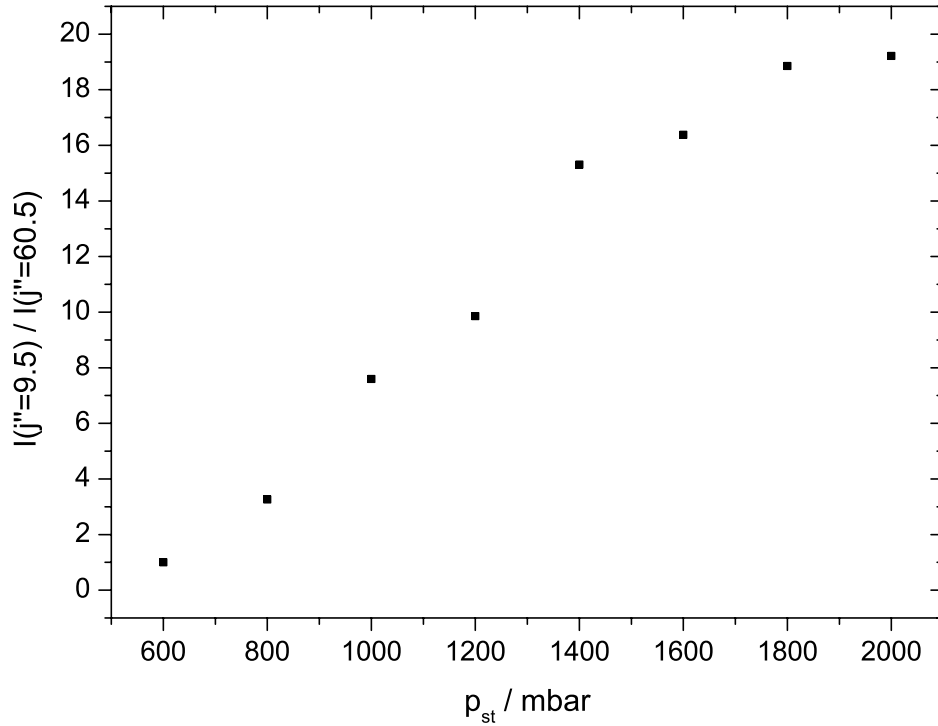


Abb. 8.9: Intensitätsverhältnis eines Rotationsübergangs mit $j'' = 9.5$ ($v'' = 1$) und einer Linie mit $j'' = 60.5$ ($v'' = 1$) bei unterschiedlichen Stagnationsdrücken p_{st} . Die Kurve wurde so skaliert, dass das Verhältnis bei 600 mbar eins beträgt (siehe Text). Der Partialdruck von t-Butylnitrit betrug bei allen Messungen ca. 77 mbar.

forderlich waren, wurde die Kurve so skaliert, dass das Intensitätsverhältnis bei 600 mbar gleich eins ist. Aufgrund der unterschiedlichen Laserintensitäten konnten keine Besetzungsverhältnisse der beiden Zustände berechnet werden. Zur Bestimmung der einzelnen Messpunkte wurden bei festem Stagnationsdruck Ion-Images mit je 200 Schuss auf beiden Rotationsübergängen aufgenommen und das Verhältnis der Gesamtintensitäten ermittelt. Als wichtigstes Ergebnis kann man festhalten, dass die Intensität der Linie mit niedriger Rotationsquantenzahl j'' im Verhältnis zur Linie mit hohem j'' bei steigendem Stagnationsdruck stark zunimmt. Der Anteil an NO Fragmenten, die bei der Dissoziation von t-Butylnitrit Clustern gebildet werden, steigt also mit p_{st} . Bei Stagnations-

drücken unter 600 mbar verschwindet die Linie mit $j'' = 9.5$ fast vollständig. Aufgrund der schlechten Kühlung werden nur noch sehr wenig Cluster gebildet und der mit Abstand größte Teil der NO Fragmente stammt aus der Photolyse von monomerem t-Butylnitrit. Es wurden keine Anhaltspunkte für den in [13] vorgeschlagenen zweiten Dissoziationsweg gefunden.

Neben den 1+1 REMPI Spektren wurden zustandsselektiv Ion-Imaging Bilder der NO Fragmente aufgenommen. Zwei Beispiele sind in Abbildung 8.10 dargestellt. Bild (a) (15000 Schuss) zeigt die Verteilung von NO Radikalen im Zustand $^2\Pi_{1/2}$ ($v'' = 0$, $j'' = 66.5$) aus der S₂ Photolyse von monomerem t-Butylnitrit bei 220 nm. Ein Einfluss der Clusterdissoziation wurde durch niedrige Stagnationsdrücke $p_{st} < 600$ mbar soweit wie möglich ausgeschlossen. In Übereinstimmung mit [1] findet man einen parallelen Übergang, d.h. die NO Fragmente fliegen bevorzugt parallel zum elektrischen Feldvektor \mathbf{E} des Photolyselasers und damit auch parallel zum Übergangsdipolmoment $\boldsymbol{\mu}$ von t-Butylnitrit auseinander. Der Anisotropie-Parameter ist positiv ($\beta = 0.99 \pm 0.05$) und stimmt gut mit dem Ergebnis aus früheren Doppler Messungen [76] überein. Aus der Geschwindigkeitsverteilung der NO Fragmente kann deren mittlere Geschwindigkeit $v_{rms}^{NO} = 2470$ m/s berechnet werden.

Abbildung 8.10(b) zeigt die Verteilung von NO Fragmenten im Zustand $^2\Pi_{1/2}$ ($v'' = 1$, $j'' = 9.5$) aus der S₂ Photodissoziation von t-Butylnitrit bei 236 nm. Die Messung wurde bei einem Stagnationsdruck $p_{st} = 1800$ mbar durchgeführt. Man beobachtet eine komplett andere, fast vollständig isotrope Verteilung ($\beta \approx 0$) mit einer deutlich geringeren mittleren Geschwindigkeit der NO Fragmente ($v_{rms}^{NO} = 490$ m/s). Dieses Ergebnis ist im Einklang mit den Messungen von Huber et al. [45] für die S₁ Photolyse von t-Butylnitrit und kann als Folge der Dissoziation von t-Butylnitrit Clustern interpretiert werden. Durch Wechselwirkung mit der Clusterumgebung wird ein großer Teil der ursprünglich vorhandenen kinetischen Energie auf den t-Butylnitrit Cluster übertragen. Dabei geht zusätzlich die gesamte Anisotropie des Dissoziationsprozesses verloren. Man detektiert folglich NO Fragmente mit geringer Translationsenergie ohne Vorzugsflugrichtung.

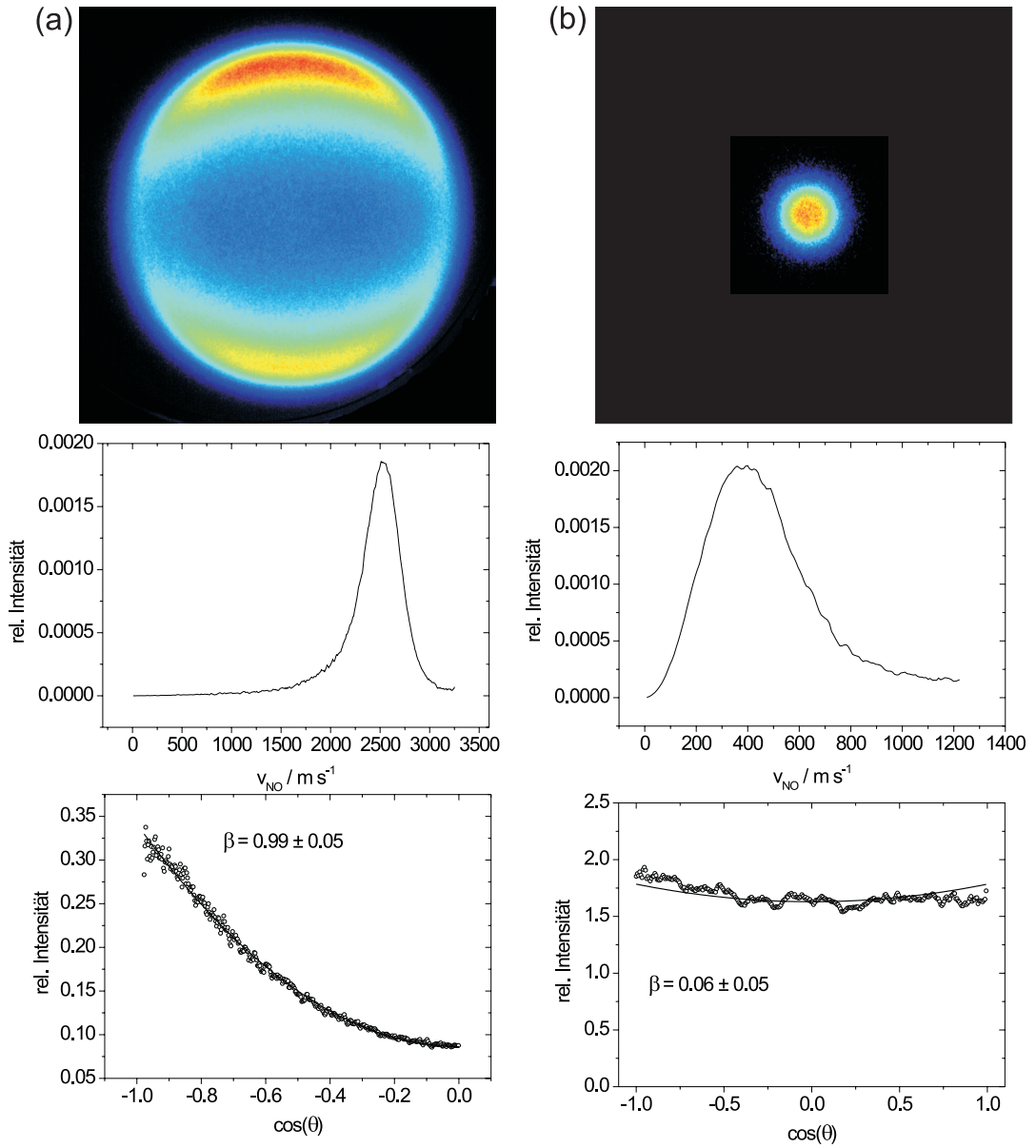


Abb. 8.10: Ion Images von NO Fragmenten im Zustand (a) $^2\Pi_{1/2}$ ($v'' = 0$, $j'' = 66.5$) bzw. (b) $^2\Pi_{1/2}$ ($v'' = 1$, $j'' = 9.5$) aus der S_2 Photolyse von t-Butylnitrit. Die zugehörigen Geschwindigkeits- und Winkelverteilungen sind darunter dargestellt. Der Helium Stagnationsdruck betrug bei der Messung mit hohem j'' , 500 mbar, bei der Messung mit $j'' = 9.5$, 1800 mbar. In beiden Fällen wurde ein Partialdruck $p(TBN) \approx 77$ mbar eingestellt.

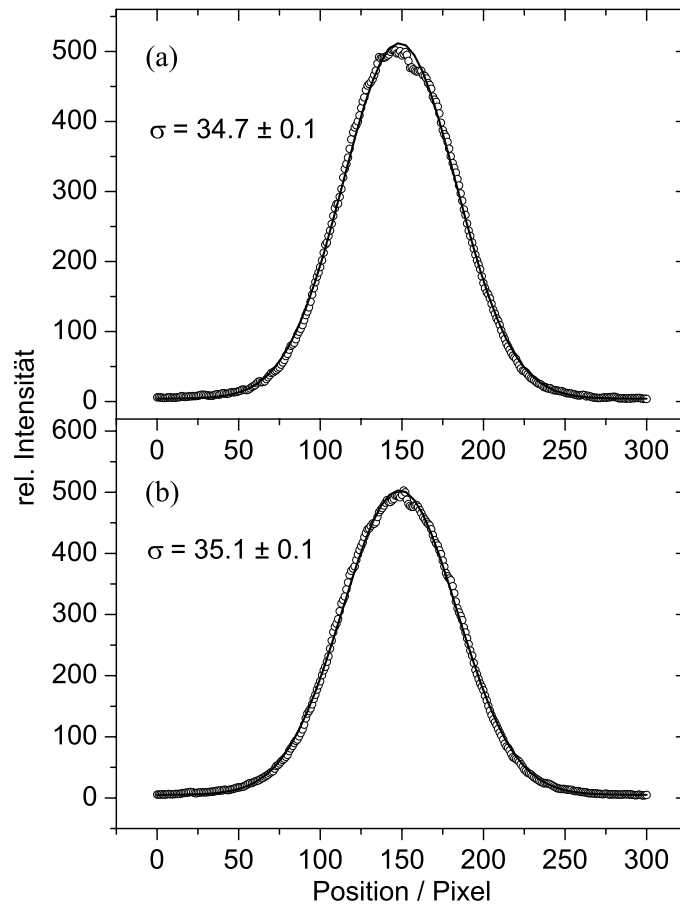


Abb. 8.11: Intensitätsprofile für die Summe über alle (a) Zeilen und (b) Spalten von Ion-Image (b) in Abbildung 8.10 (NO, $v'' = 1$, $j'' = 9.5$). Die durchgezogene Linie ist ein Gauß-Fit mit Standardabweichung σ .

Bei der Analyse der Ion-Imaging Bilder mit kleinem j'' ist wie im Fall der Nitrosobenzol-Dissoziation keine Abel-Inversion zur Auswertung nötig, da die Fragmentverteilung in guter Näherung als zweidimensionale Gauß-Verteilung beschrieben werden kann. Dies folgt aus den in Abbildung 8.11 dargestellten Intensitätsprofilen für Zeilen und Spalten des Ion-Imaging Bildes. Wie in Abschnitt 4.1.3 erläutert, ergibt die Abel-Inversion einer Gauß-Kurve wieder eine Gauß-Funktion mit identischer Halbwertsbreite.

Bei allen bisher diskutierten Ion-Imaging Experimenten wurde versucht, Cluster- und Monomer-Dissoziation sauber voneinander zu trennen. Wie im vorigen

Beispiel erläutert, gelang dies durch Einstellen unterschiedlicher Stagnationsdrücke, die entweder zur Clusterbildung führen oder diese verhindern. Die in Abbildung 8.10 dargestellte Verteilung von NO Fragmenten mit hoher Rotationsenergie resultiert aufgrund des niedrigen Stagnationsdrucks fast ausschließlich aus der Dissoziation von monomerem t-Butylnitrit. Interessant ist jedoch auch der Einfluss der Clusterbildung auf diese hochenergetischen NO Fragmente. Laut [45] können auch bei der Clusterdissoziation NO Fragmente mit hoher Geschwindigkeit und anisotroper Verteilung gebildet werden. Diese entstehen bei der Photolyse von t-Butylnitrit Molekülen mit NO Gruppen an der Clusteroberfläche. Aufgrund der geringen Wechselwirkung mit dem Cluster wurden für die so gebildeten NO Fragmente ähnliche Fragmentverteilungen wie für die Monomerdissoziation beobachtet [45]. Im Folgenden soll der Einfluss des Stagnationsdrucks p_{st} auf die Fragmentverteilung von NO Radikalen mit hoher Rotationsenergie untersucht werden. Es wurden dazu Ion–Imaging Bilder von NO Fragmenten in einem hohen Rotationszustand ($j'' = 66.5$, $v'' = 1$) bei unterschiedlichen Stagnationsdrücken aufgenommen. Aus jedem Bild wurden drei für die Fragmentverteilung charakteristische Parameter ermittelt, nämlich der Anisotropie-Parameter β , die Wurzel aus dem mittleren Geschwindigkeitsquadrat v_{rms} , sowie die Halbwertsbreite Δv der Geschwindigkeitsverteilung. In Abbildung 8.12 sind diese Parameter gegen den Stagnationsdruck aufgetragen. Die Fehlerbalken resultieren als Standardabweichung dreier Messungen, wobei jeweils beide Hälften des Bildes ausgewertet wurden (insgesamt 6 Werte pro Stagnationsdruck). Mit steigendem Stagnationsdruck findet man eine leichte Zunahme des Anisotropie-Parameters β sowie eine geringfügige Abnahme von v_{rms} . Es wird also kein drastischer Einfluss der zunehmenden Clusterbildung beobachtet. Beide Effekte lassen sich durch die stärkere Kühlung der t-Butylnitrit Monomere bei höheren Drücken erklären. Die innere Energie von t-Butylnitrit nimmt mit steigendem p_{st} ab und es steht somit etwas weniger Energie zur Verfügung. Die Zunahme des Anisotropie-Parameters könnte deswegen eine Folge der geringeren Rotationsenergie von t-Butylnitrit sein. Da die Dissoziation nicht instantan erfolgt, hängt der Anisotropie-Parameter von der Rotationsfrequenz des dissoziierenden Moleküls ab. Je schneller dieses rotiert, um so kleiner ist die beobachtete Anisotropie, siehe Formel (2.12). Dieser Effekt wurde bereits 1993 bei der Raumtemperatur- und Düsenstrahl-Photolyse von NO_2 beobachtet [38]. Aus Abbildung 8.12 wird deutlich, dass sowohl β als auch v_{rms} bei Stagnationsdrücken $p_{st} > 1500$ mbar gegen einen Grenzwert laufen. Eine zusätzliche

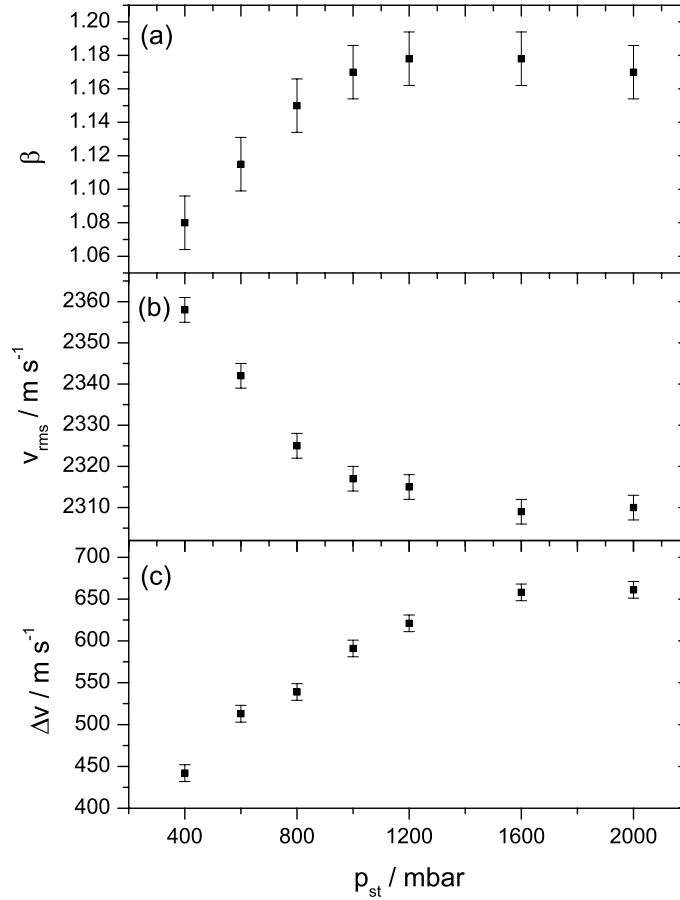


Abb. 8.12: Druckabhängigkeit des Anisotropie-Parameters β , der Wurzel aus dem mittleren Geschwindigkeitsquadrat v_{rms} , sowie der Halbwertsbreite Δv der Geschwindigkeitsverteilung für NO Fragmente im Zustand $^2\Pi_{1/2}$ ($v'' = 1$, $j'' = 66.5$) aus der S₂ Photolyse von t-Butylnitrit. Der Partialdruck von t-Butylnitrit betrug in allen Fällen ca. 77 mbar.

Druckerhöhung bewirkt keine weitere Abkühlung, d.h. Abnahme der inneren Energie von t-Butylnitrit. Im Vergleich zu β und v_{rms} ist die prozentuale Änderung der Halbwertsbreite Δv mit steigendem Stagnationsdruck sehr groß. Δv nimmt von 430 m/s bei 400 mbar auf 660 m/s bei 2000 mbar zu. Dies lässt sich wohl nicht als Folge der stärkeren Kühlung interpretieren. Es könnte sich vielmehr um eine inhomogene Verbreiterung der Geschwindigkeitsverteilung han-

deln, die z.B. durch unterschiedliche Einbaulagen der t–Butylnitrit Moleküle an der Clusteroberfläche entsteht. Geht man von einer hexagonal dichtesten Kugelpackung der t–Butylnitrit Moleküle im Cluster $[\text{TBN}]_n$ aus, so benötigt man mindestens 12 Moleküle, um ein weiteres t–Butylnitrit Molekül vollständig zu umschließen [15]. Bei Clustern mit weniger als 13 Molekülen befinden sich also alle t–Butylnitrit Moleküle an der Clusteroberfläche. Die Wahrscheinlichkeit, dass die NO–Gruppe eines solchen Oberflächenmoleküls vom Cluster weg weist, beträgt näherungsweise 0.5. Die Hälfte der NO Fragmente sollte sich also ähnlich wie NO Radikale aus der Monomer–Dissoziation verhalten [45]. Nimmt man an, dass die Wechselwirkung zwischen dem angeregten t–Butylnitrit Molekül und der Clusterumgebung die Topologie der am Dissoziationsprozess beteiligten Potenti­alflächen sowie die Geometrie von Grund– und angeregtem Zustand beeinflusst, so findet man möglicherweise im Vergleich zur Photolyse des isolierten Monomers eine geringfügig andere Aufteilung der Überschussenergie. Möglicherweise wird ein Teil der Anregungsenergie schon vor der Dissoziation an den Cluster abgegeben. Geht man weiterhin davon aus, dass die Clusterumgebung beweglich ist, d.h. dass zeitliche Fluktuationen der Bindungsabstände im Cluster auftreten, so könnten in Abhängigkeit vom Dissoziationszeitpunkt unterschiedliche Translationsenergien der NO Fragmente beobachtet werden. Dies würde zu einer Verbreiterung der Geschwindigkeitsverteilung führen.

Bei der Untersuchung von Photodissoziationsreaktionen werden häufig Korrelationen zwischen skalaren und vektoriellen Eigenschaften des Dissoziationsprozesses beobachtet. Diese können zur Aufklärung des Dissoziationsmechanismus beitragen und sollen im Folgenden untersucht werden. Es werden dazu Ion–Images von NO Fragmenten in verschiedenen Rotations– und Schwingungszuständen verglichen. In Tabelle 8.1 sind die Ergebnisse zusammengefasst. Die Überschussenergie E_{ex} bezeichnet die Energie, die zur Verteilung auf die Freiheitsgrade der Fragmente zur Verfügung steht.

$$E_{ex} = h\nu - D_0 = E_{tr}^{NO} + E_{tr}^{OBu} + E_{vib}^{NO} + E_{vib}^{OBu} + E_{rot}^{NO} + E_{rot}^{OBu} - E_{int}^{TBN} \quad (8.2)$$

Die Schwingungsenergie E_{vib}^{NO} und die Rotationsenergie E_{rot}^{NO} für den $^2\Pi$ Grundzustand des NO Fragments können zustandsselektiv näherungsweise mit folgenden Formeln berechnet werden [35, 91]:

$$E_{vib}^{NO}(v'') = \bar{\nu} \left(v'' + \frac{1}{2} \right) - \bar{\nu} x_e \left(v'' + \frac{1}{2} \right)^2 + \bar{\nu} y_e \left(v'' + \frac{1}{2} \right)^3 - E_{vib}^{NO}(0) \quad (8.3)$$

$$E_{rot}^{NO}(j'', v'') = B_v \left[\left(j'' - \frac{1}{2} \right) \left(j'' + \frac{3}{2} \right) \pm \frac{1}{2} X \right] \quad (8.4)$$

mit:

$$X = \left[4(j'' + 1/2)^2 + \frac{A_v}{B_e - \alpha_e(v'' + \frac{1}{2})} \left(\frac{A_v}{B_e - \alpha_e(v'' + \frac{1}{2})} - 4 \right) \right]^{1/2} \quad (8.5)$$

Bei der Berechnung der Energien des F₁(Π_{1/2}) Zustands gilt in Gleichung (8.4) das Minus-Zeichen, für die Energien des F₂(Π_{3/2}) Zustands das Plus-Zeichen. Die in Gleichung (8.2) bis (8.5) benötigten Parameter haben für das NO Radikal die folgenden Werte: $D_0=14308 \text{ cm}^{-1}$; $\bar{\nu}=1903.5 \text{ cm}^{-1}$; $x_e=7.3391 \cdot 10^{-3} \text{ cm}$; $y_e=-6.3042 \cdot 10^{-7} \text{ cm}$; $B_e=1.7046$; $\alpha_e=0.0178$; $A_v=123.03716$.

Aus der kinetischen Energie des NO Fragments kann mit Hilfe von Impuls- und Energieerhaltung die Translationsenergie E_{tr}^{OBu} des t-Butoxy Fragments berechnet werden. Alle Messungen in Tabelle 8.1 wurden bei einem t-Butylnitrit Partialdruck von ca. 77 mbar durchgeführt.

Aus den Daten in Tabelle 8.1 kann unabhängig vom Stagnationsdruck p_{st} auf eine Antikorrelation von Schwingungs- und Translationsenergie der NO Fragmente geschlossen werden. Die Abnahme der Translationsenergie ΔE_{tr}^{NO} beim Übergang von v'' zu $v'' + 1$ ist jedoch deutlich geringer als der entsprechende Zuwachs an Schwingungsenergie ΔE_{vib}^{NO} . Bei $p_{st} = 500 \text{ mbar}$ beträgt ΔE_{tr}^{NO} für den Übergang von $v'' = 0$ zu $v'' = 1$ ca. 800 cm^{-1} . Der korrespondierende Zuwachs an Schwingungsenergie liegt bei 1876 cm^{-1} . Beim Übergang von $v'' = 1$ zu $v'' = 2$ nimmt ΔE_{tr}^{NO} lediglich um ca. 360 cm^{-1} ab. In beiden Fällen muss sich aus Gründen der Energieerhaltung zusätzlich die innere Energie des t-Butoxy Fragments verkleinern. Eine ähnliche Beobachtung wurde bei Fluoreszenz-Anregungs-Experimenten von Finke et al. [28] bei einer Photolysewellenlänge von 193 nm gemacht.

Für die Messungen bei $p_{st} = 500 \text{ mbar}$ steigt der Anisotropie-Parameter β mit zunehmender Schwingungsquantenzahl der NO Fragmente von $\beta = 1.00$ für $v'' = 0$ auf $\beta = 1.15$ für $v'' = 2$. Die höhere Anisotropie deutet auf einen schnelleren Dissoziationsprozess hin. Der Grenzwert β_0 für eine instantane Dissoziation liegt zwischen 2.0 und 1.21, dem höchsten experimentell ermittelten Anisotropie-Parameter. Nach Gleichung (2.9) entspricht dies einem Winkel χ zwischen $\boldsymbol{\mu}$ und \boldsymbol{v} im Bereich von 0 bis 31° . Das mit Gleichung (2.12) berechnete Verhältnis von Dissoziations- und Rotationszeit τ_D/τ_R liegt für $\beta = 1.00$ ($v'' = 0$) zwischen 0.21 und 1.00, für $\beta = 1.15$ ($v'' = 2$) zwischen 0.05 und

0.74. Eine ähnliche Tendenz wurde bei Fluoreszenz-Anregungs-Experimenten zur Photolyse von Methylnitrit nach Anregung in den S_1 Zustand bei 350.8 nm gefunden [21, 58]. Die beobachtete Anisotropie vergrößerte sich von $\beta = -0.54$ für NO Fragmente im Schwingungsgrundzustand auf $\beta = -0.95$ für Fragmente im Zustand $v'' = 2$. Aus der Anisotropie wurden Lebensdauern von 340 bzw. 80 fs für die zugehörigen Übergangszustände des Methylnitrits abgeschätzt.

Wie bereits erläutert wurde bei einem Stagnationsdruck $p_{st} = 1800$ mbar eine Clusterbildung der t-Butylnitrit Moleküle beobachtet. Für NO Fragmente in niedrigen Rotationszuständen wurde wie im Fall der hohen Rotationszustände eine Antikorrelation zwischen Translations- und Schwingungsenergie gefunden. Die kinetische Energie nimmt beim Übergang von $v'' = 1$ auf $v'' = 0$ um ca. 140 cm^{-1} zu. Sie beträgt nur ungefähr 5% der Translationsenergie der NO Fragmente in hohen Rotationszuständen. Der Anisotropie-Parameter liegt nahe bei 0, d.h. die Verteilungen sind vollständig isotrop.

Die Ergebnisse der Ion-Imaging Experimente zur Photolyse von t-Butylnitrit im S_2 Zustand lassen sich wie folgt zusammenfassen. Bei niedrigen Helium-Stagnationsdrücken $p_{st} < 600$ mbar wurde unabhängig vom Rotations- und Schwingungszustand der NO Fragmente eine stark anisotrope Fragmentverteilung beobachtet ($\beta = 1.0$ bis 1.2). Die gebildeten NO Fragmente liegen fast ausschließlich in Rotationszustände $j'' > 25.5$ vor und fliegen bevorzugt parallel zum elektrischen Feldvektor des Photolyselasers auseinander. Der positive Anisotropie-Parameter ist im Einklang mit einem $\pi\pi^*$ Übergang. Für die mittlere Geschwindigkeit v_{rms} der NO Fragmente wurden bei Photolysewellenlängen zwischen 220 und 240 nm Werte zwischen 2300 bis 2500 m/s gefunden. Insgesamt wird ungefähr 30–35% der Überschussenergie in kinetische Energie der NO und t-Butoxy Fragmente konvertiert. Dieser hohe Wert ist typisch für einen direkten Dissoziationsprozess auf einer entlang der Bindungskordinate repulsiven Potentialfläche. Aus der Druckabhängigkeit der Rotationsübergänge im REMPI Spektrum wurde geschlossen, dass bei niedrigen Stagnationsdrücken fast nur monomeres t-Butylnitrit vorliegt und die detektierten NO Fragmente ausschließlich bei der Dissoziation dieser Monomere gebildet werden. Bei höheren Stagnationsdrücken $p_{st} > 1000$ mbar entstehen zusätzlich NO Radikale mit deutlich niedrigerer Rotations- und Translationsenergie und vollständig isotroper Verteilung. Diese Fragmente könnten bei der Dissoziation von t-Butylnitrit Clustern gebildet werden, wobei ein großer Teil der ursprünglich vorhandenen inneren Energie sowie der Translationsenergie an den Cluster abgegeben wird. Zudem nimmt

die Breite der Geschwindigkeitsverteilung der NO Radikale in hohen Rotationszuständen $j'' > 25.5$ bei Drücken $p_{st} > 600$ mbar deutlich zu. Möglicherweise ist dies eine Folge der Photolyse von t-Butylnitrit Molekülen in einem Cluster, wobei sich die NO Gruppen an der Clusteroberfläche befinden.

v''	j''	E_{ex} (cm ⁻¹)	E_{rot}^{NO} (cm ⁻¹)	E_{vib}^{NO} (cm ⁻¹)	β	E_{tr}^{NO} (cm ⁻¹)	E_{tr}^{OBu} (cm ⁻¹)	E_{tr}^{ges}/E_{ex}
$p_{st} = 500$ mbar								
0	58.5	30840	5784	0	0.98	7887	3236	0.36
0	66.5	31127	7482	0	1.00	7667	3146	0.35
1	56.5	28955	5337	1876	1.09	7125	2923	0.35
1	60.5	29097	6123	1876	1.08	7057	2896	0.34
1	66.5	29330	7403	1876	1.04	6772	2779	0.33
2	57.5	29931	5470	3723	1.16	6486	2661	0.31
2	64.5	29493	6889	3723	1.15	6765	2776	0.32
$p_{st} = 1800$ mbar								
0	58.5	30840	5784	0	1.04	7465	3063	0.34
0	66.5	31127	7482	0	1.07	7384	3030	0.34
1	56.5	28955	5337	1876	1.19	7049	2892	0.34
1	60.5	29097	6123	1876	1.20	6862	2816	0.33
1	66.5	29330	7403	1876	1.21	6754	2771	0.33
2	57.5	29931	5470	3723	1.21	-	-	-
2	64.5	29493	6889	3723	1.16	-	-	-
0	14.5	29993	315	0	0.00	548	225	0.03
1	7.5-9.5	27994	104	1876	0.01	304	125	0.02
1	3.5,9.5	28030	104	1876	0.06	304	125	0.02
1	6.5,12.5	28047	218	1876	0.07	301	124	0.02
1	8.5,14.5	28061	311	1876	0.00	310	127	0.02

Tab. 8.1: Zusammenfassung der Ion–Imaging Ergebnisse zur S₂ Photolyse von t–Butylnitrit. Die Messungen wurden bei zwei Helium Stagnationsdrücken p_{st} durchgeführt. Es wurden zustandsselektiv NO Fragmente in ausgewählten Rotations– und Schwingungszuständen j'' bzw. v'' detektiert. In den Fällen, in denen die Zuordnung der Zustände mit niedriger Rotationsquantenzahl j'' und Schwingungsquantenzahl $v'' = 1$ nicht eindeutig ist, wurde die zugehörige Rotationsenergie E_{rot}^{NO} jeweils für die höhere der möglichen Rotationsquantenzahlen j'' berechnet (Gleichung (8.4)). E_{vib}^{NO} bezeichnet die nach Gleichung (8.3) berechnete Schwingungsenergie der NO Fragmente und β ihren Anisotropie–Parameter. Aus der mittleren Geschwindigkeit v_{rms} kann die kinetische Energie E_{tr} beider Fragmente ermittelt werden (Gleichung (2.5)). Die letzte Spalte der Tabelle gibt den Anteil der Überschussenergie an, der in kinetische Energie der Fragmente konvertiert wird.

9 Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurde ein bestehendes Flugzeit–Massenspektrometer durch ein neu aufgebautes Velocity–Map Ion–Imaging System zur orts aufgelösten Untersuchung von Photodissoziationsreaktionen erweitert. Der Aufbau der Ion–Imaging Apparatur orientiert sich an einem Bauplan aus [88]. Die Aufnahme, Speicherung und Bearbeitung der Ion–Imaging Bilder erfolgte mit der kommerziellen Software DaVis 6.0. Zur Abel–Inversion nach der Matrix–Methode und zur Berechnung der Geschwindigkeits– und Winkelverteilung aus den Abel–invertierten Bildern wurden zwei selbst geschriebene Computerprogramme eingesetzt. Die Potentialverhältnisse der drei Abzugselektroden wurden durch mehrere Simulationsreihen mit dem Programm SimIon 6.0 so optimiert, dass das elektrische Feld zwischen den Elektroden alle Ionen mit gleichem Geschwindigkeitsvektor \mathbf{v} unabhängig vom Ionisationsort auf die selbe Position am Detektor fokussiert. Die resultierenden Spannungsverhältnisse betragen $U_R/U_E = 1.225$ und $U_R/U_L = 2.451$. Zur Kalibrierung der Apparatur müssen die Pixel–Positionen auf dem Detektor in Fragment Geschwindigkeiten umgerechnet werden. Dies geschah durch Simulation von NO^+ –Trajektorien mit unterschiedlichen kinetischen Startenergien der Ionen senkrecht zum Molekularstrahl. Die Kalibrierung anhand der Simulation wurde durch Messungen zur Photolyse von NO_2 verifiziert. Bei Experimenten an reinem kalten NO konnte die maximale Ortsauflösung der Apparatur bestimmt werden. Die entsprechenden Ion–Images zeigen näherungsweise gaußförmige Intensitätsverteilungen mit einer spannungsabhängigen Standardabweichung von 3–6 Pixeln. Höhere Auflösungen können aufgrund der Divergenz des Düsenstrahls nicht erreicht werden.

Zur weiteren Charakterisierung der Apparatur wurden NO Fragmente im Quantenzustand $^2\Pi_{1/2}$ ($v'' = 0$, $j'' = 13.5$) aus der 360 nm Photolyse von NO_2 detektiert. In guter Übereinstimmung mit [80] wurde eine Geschwindigkeitsverteilung mit Intensitätsmaximum bei ca. 740 m/s und ein Anisotropie–Parameter $\beta = 1.35 \pm 0.05$ gefunden. Aus dieser Anisotropie konnte das Verhältnis τ_D/τ_R von Dissoziations– zu Rotationszeit des NO_2 abgeschätzt werden. Es wurden da-

zu verschiedene Anordnungen von Übergangsdipolmoment μ und Geschwindigkeitsvektor \mathbf{v} angenommen. Die berechneten Werte liegen zwischen 0.14 und 0.44. Neben der Dissoziation von NO_2 wurde die Photolyse von Nitrosobenzol bei 290.5 bzw. 226 nm untersucht. Das Molekül wird dabei in den S_2 bzw. in den Bereich zwischen S_3 und S_4 Zustand angeregt und dissoziiert im Anschluss in ein NO und ein Phenyl Radikal. Es wurden Fragmentverteilungen der NO Radikale im Zustand $^2\Pi_{1/2}$ ($v'' = 0$) für unterschiedliche Rotationsquantenzahlen j'' aufgenommen. Unabhängig vom Nitrosobenzol-Partialdruck und von der Photolysewellenlänge wurden stets vollständig isotrope und gaußförmige Intensitätsverteilungen im Ion-Image beobachtet. Die resultierenden Fragmentgeschwindigkeiten lassen sich gut durch eine Maxwell-Boltzmann Verteilung anpassen. Da die Abel-Inversion einer Gauß-Verteilung wieder eine Gauß-Funktion ergibt, konnten die aufgenommenen Ion-Images ohne vorherige Inversion ausgewertet werden. Die selektive Abfrage verschiedener Rotationsquantenzahlen im Bereich $j'' = 6.5$ bis 29.5 ergab für die Photolyse bei 290.5 nm eine Korrelation zwischen der Translationsenergie der Fragmente und ihrer Rotationsenergie. Die mittlere kinetische Energie nimmt von 711 ± 20 m/s bei $j'' = 6.5$ auf 1243 ± 80 m/s bei $j'' = 29.5$ zu. Diese Korrelation ist möglicherweise die Folge eines impulsiven Drehmoments am Stickstoffatom des angeregten Nitrosobenzols. Eventuell kann die C-N Streckschwingung oder die CNO Biegeschwingung des Nitrosobenzols zur Ausbildung eines solchen Drehmoments beitragen. Bei einer Photolysewellenlänge von 226 nm wurde für NO Fragmente im Zustand $^2\Pi_{1/2}$ ($v'' = 0$, $j'' = 14.5$) eine mittlere kinetische Energie von 1328 ± 90 m/s ermittelt. Aufgrund der höheren Überschussenergie liegt diese ca. 440 cm^{-1} über dem bei $\lambda_{ph} = 290.5$ nm gefundenen Wert. Insgesamt sind die Ergebnisse der Ion-Imaging Messungen an Nitrosobenzol im Einklang mit den Resultaten aus früheren Fluoreszenz-Anregungs-Experimenten [48, 49, 71, 72] und deuten somit ebenfalls auf einen indirekten Dissoziationsmechanismus hin. Das angeregte Nitrosobenzol relaxiert zunächst in den S_1 oder den S_0 Zustand und dissoziiert aus diesem nach interner Energieumverteilung. Die von Huang et al. gefundene anisotrope Fragmentverteilung mit hoher Translationsenergie [41] konnte durch die Ion-Imaging Messungen nicht bestätigt werden und ist eventuell ein Artefakt aufgrund zu hoher Laserenergie.

Der letzte Teil dieser Arbeit beschäftigt sich mit der Photodissoziation von *t*-Butylnitrit nach Anregung in den S_2 Zustand. Photolyse und Ionisation wurden mit einem einzelnen Laser bei Wellenlängen zwischen 220 und 240 nm durch-

geführt. Als primäre Reaktionsprodukte werden ein t-Butoxy und ein NO Radikal gebildet. Da t-Butylnitrit im Überschall-Düsenstrahl extensiv zur Bildung von Van-der-Waals Clustern neigt, lag ein Schwerpunkt der Ion-Imaging Messungen auf der getrennten Detektion von NO Fragmenten aus der Monomer- oder der Clusterdissoziation. Durch niedrige Stagnationsdrücke $p_{st} < 600$ mbar konnten selektiv Ion-Images von NO Radikalen aus der Dissoziation von Monomeren aufgenommen werden. Diese werden in Rotationszuständen $j'' > 25.5$ gebildet. In allen Fällen wurde eine stark anisotrope Fragmentverteilung beobachtet, wobei die Intensitätsmaxima in Richtung des elektrischen Feldvektors vom Photolyselaser lagen. Die resultierenden positiven Anisotropie-Parameter liegen je nach Rotations- und Schwingungszustand der detektierten NO Fragmente im Bereich $\beta = 1.0$ bis 1.2. Mit steigender Schwingungsquantenzahl nimmt die beobachtete Anisotropie leicht zu. Dies kann als Folge einer schnelleren Dissoziation interpretiert werden. Die mittlere Geschwindigkeit der NO Radikale beträgt zwischen 2300 und 2550 m/s. Es wird folglich etwa 35 % der gesamten Überschussenergie in Translation der Fragmente konvertiert. Dieser hohe Anteil ist typisch für einen direkten Dissoziationsprozess. Zur Analyse der Clusterdissoziation wurden zunächst NO Fragmente in Rotationszuständen $j'' < 15.5$ bei einem Stagnationsdruck $p_{st} = 1800$ mbar detektiert. In allen Fällen wurden vollständig isotrope, gaußförmige NO Verteilungen mit mittleren Geschwindigkeiten von nur ungefähr 490–660 m/s beobachtet. Die Fragmente, die im Innern eines Van-der-Waals Clusters gebildet werden, geben durch Wechselwirkung mit benachbarten Molekülen einen Großteil ihrer Rotations- und Translationsenergie an die Umgebung ab und verlieren jegliche Vorzugsflugrichtung. Sowohl bei der Monomer-, als auch bei der Clusterdissoziation wurde eine Antikorrelation zwischen der Geschwindigkeit und der Schwingungsenergie der detektierten NO Radikale beobachtet. Die Zunahme der Schwingungsenergie beim Übergang vom Zustand v'' zu $v'' + 1$ ist jedoch deutlich größer als die korrespondierende Abnahme der Translationsenergie. Durch Messungen bei hohen Stagnationsdrücken $p_{st} > 1000$ mbar und Rotationsquantenzahlen $j'' > 50$ konnten Ion-Images mit Beiträgen aus der Cluster- und der Monomer-Dissoziation aufgenommen werden. Die resultierenden Fragmentverteilungen sind anisotrop und deutlich breiter als im Fall der reinen Monomer-Dissoziation bei $p_{st} < 600$ mbar. Diese Verbreiterung ist möglicherweise die Folge der Dissoziation von t-Butylnitrit Molekülen mit NO Gruppen an der Clusteroberfläche.

A Konstruktionspläne

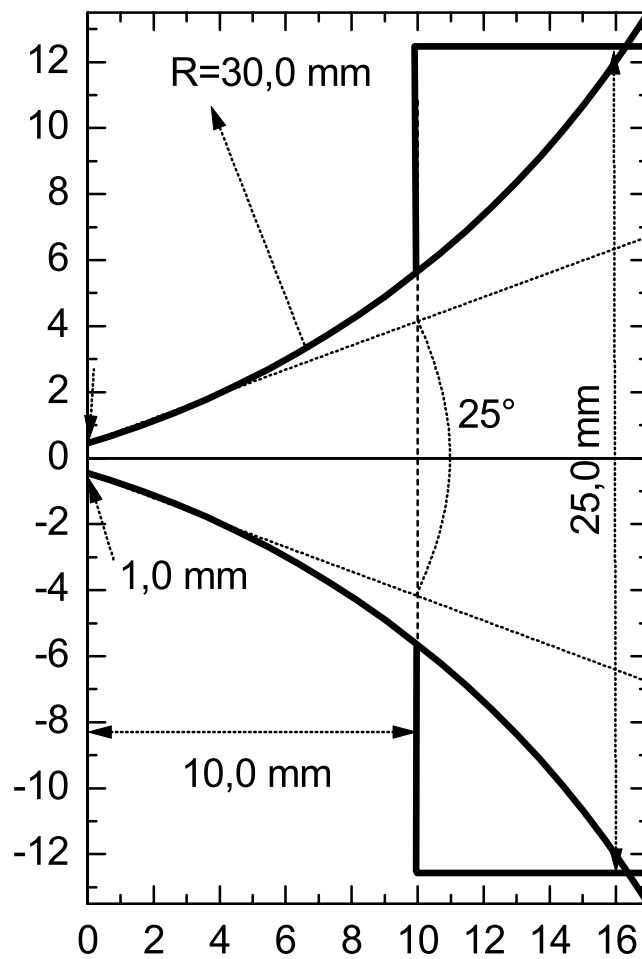


Abb. A.1: Bauplan des verwendeten Kupfer Skimmers. Die Herstellung des Skimmers orientiert sich an den Angaben in [2].

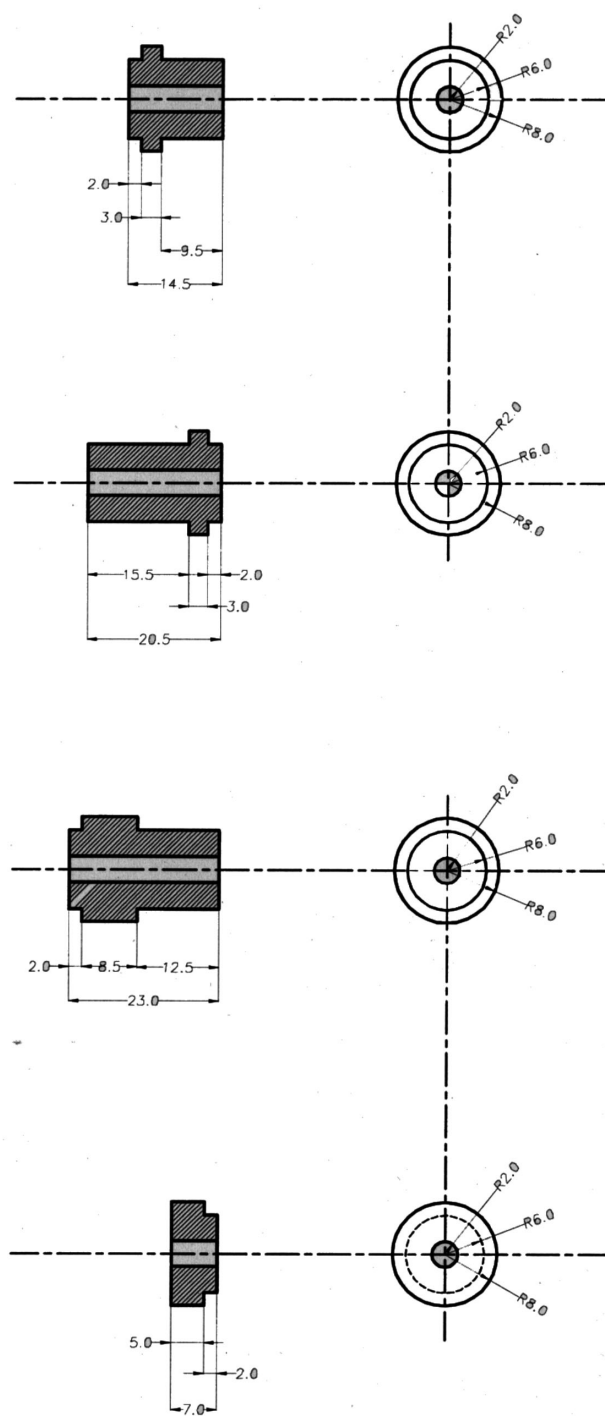


Abb. A.2: Bauplan der Nylon Isolierungen des Elektrodenatzes.

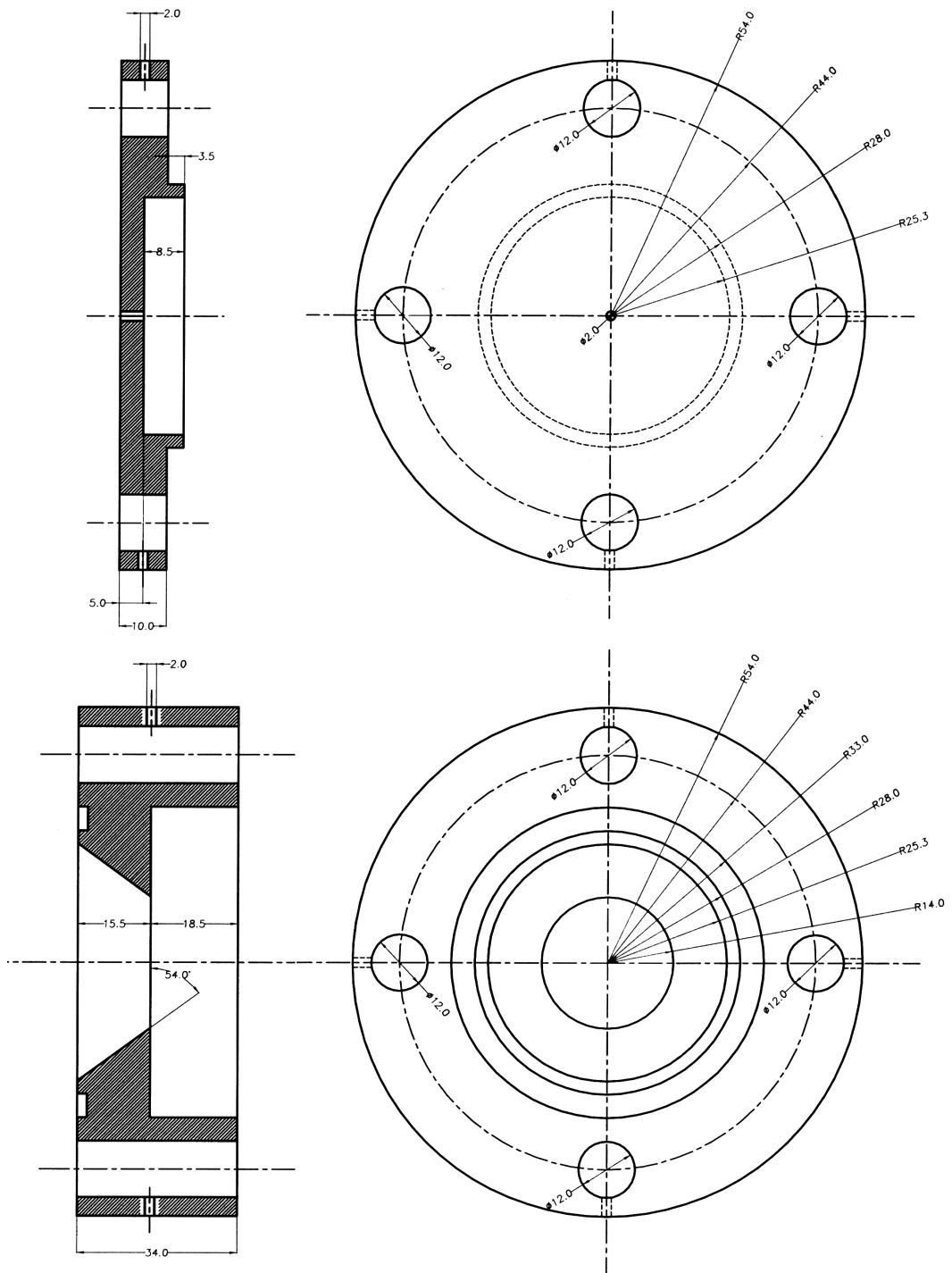


Abb. A.3: Bauplan der Repeller- (oben) und der Extractor-Elektrode (unten).

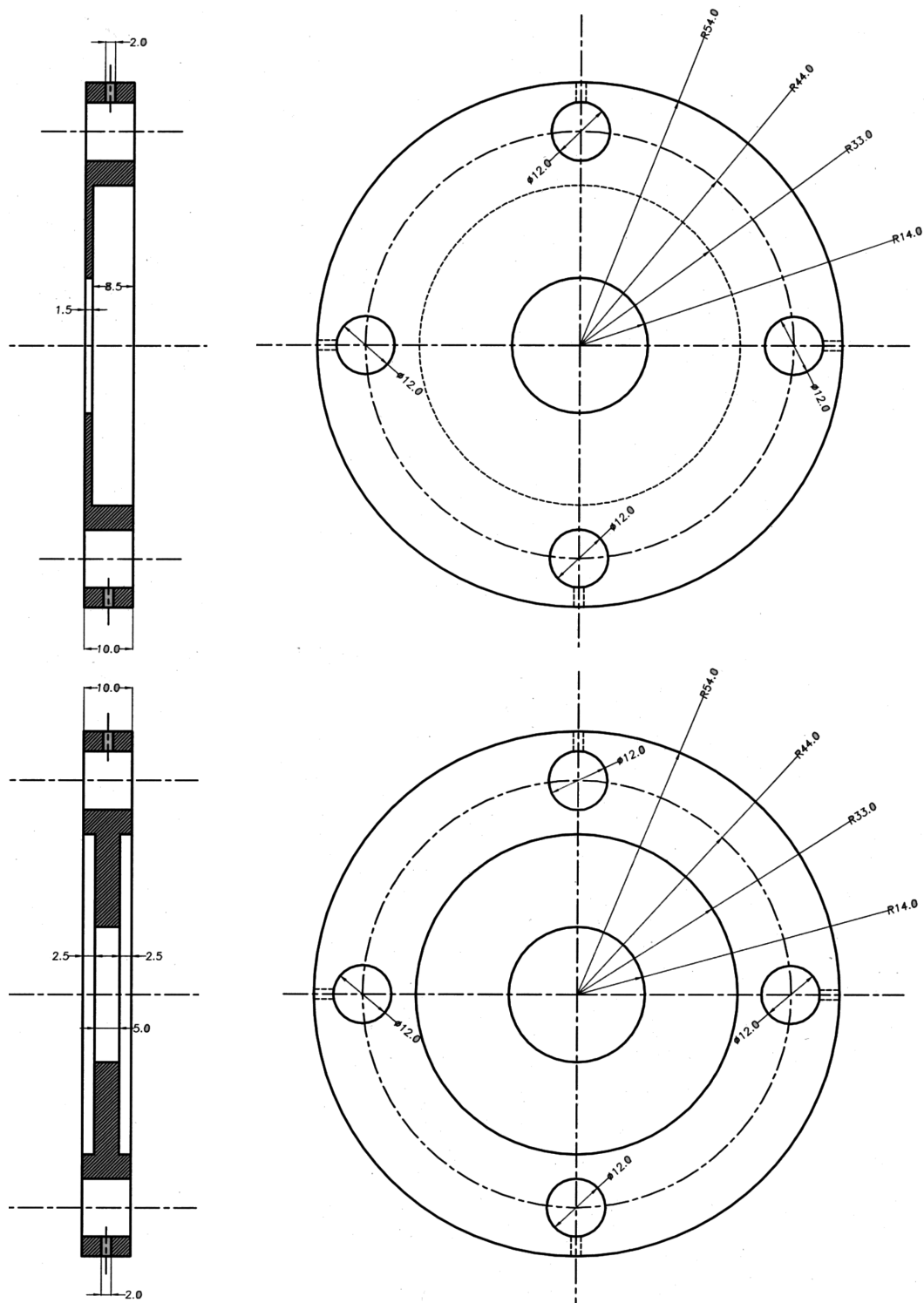


Abb. A.4: Bauplan der Lens- (oben) und der Ground-Elektrode (unten).

Literaturverzeichnis

- [1] J. August, M. Brouard, M. P. Dokker, C. J. Milne, J. P. Simons, R. Lavi, S. Rosenwaks, and D. Schwartz-Lavi. Photodissociation Dynamics of tert-Butyl Nitrite (S_2) and tert-Butyl Hydroperoxide at 248-250 nm. *J. Phys. Chem.*, 92:5485–91, 1988.
- [2] R. Aures. Aufbau eines optimierten linearen Flugzeitmassenspektrometers und erste Messungen. Dissertation, Universität Regensburg. 1998.
- [3] B. L. G. Bakker and D. H. Parker. Photophysics of O_2 excited by tunable laser radiation around 193 nm. *J. Chem. Phys.*, 112:4037–44, 2000.
- [4] M. J. Bass, M. Brouard, A. P. Clark, and C. Vallance. Fourier Moment analysis of velocity-map ion images. *J. Chem. Phys.*, 117:8723–35, 2002.
- [5] R. Bersohn and S. H. Lin. Orientation of targets by beam excitation. *Advan. Chem. Phys.*, 16:67–100, 1969.
- [6] Bor-Yu Chang, R. C. Hoetzlein, J. A. Mueller, J. D. Geiser, and P. L. Houston. Improved two-dimensional product imaging: The real-time ion-counting method. *Rev. Sci. Instrum.*, 69:1665–1670, 1998.
- [7] R. N. Bracewell. *The Fourier Transform and its Applications*. McGraw-Hill, New York, 1986.
- [8] U. Brühlmann, M. Dubs, and J. R. Huber. Photodissociation of methylnitrite: State distributions, recoil velocity distribution, and alignment effects of the $NO(X^2\Pi)$ photofragment. *J. Chem. Phys.*, 86:1249–57, 1987.
- [9] B. Buijsse, W. J. van der Zande, A. T. J. B. Eppink, D. H. Parker, B. R. Lewis, and S. T. Gibson. Angular distributions for photodissociation of O_2 in the Herzberg continuum. *J. Chem. Phys.*, 108:7229–43, 1998.

- [10] G. E. Busch and K. R. Wilson. Triatomic photofragment spectra. I. Energy partitioning in NO₂ photodissociation. *J. Chem. Phys.*, 56:3626–37, 1972.
- [11] G. E. Busch and K. R. Wilson. Triatomic photofragment spectra. II. Angular distributions from NO₂ photodissociation. *J. Chem. Phys.*, 56:3638–54, 1972.
- [12] J. G. Calvert and J. N. Pitts. *Photochemistry*. Wiley, New York, 1967.
- [13] K. J. Castle, J. Abbott, Xianzhao Peng, and Wei Kong. Photodissociation of t-butyl nitrite between 220 and 250 nm: internal energy distribution of NO. *Chem. Phys. Letters*, 318:565–70, 2000.
- [14] K. J. Castle and Wei Kong. Directions of transition dipole moments of t-butyl nitrite obtained via orientation with a strong, uniform electric field. *J. Chem. Phys.*, 112:10156–61, 2000.
- [15] F. G. Celii and K. C. Janda. Vibrational Spectroscopy, Photochemistry, and Photophysics of Molecular Clusters. *Chem. Rev.*, 86:507–20, 1986.
- [16] D. W. Chandler and P. L. Houston. Two-dimensional imaging of state-selected photodissociation products detected by multiphoton ionization. *J. Chem. Phys.*, 87:1445–47, 1987.
- [17] C. S. Coe and T. F. Doumani. Photochemical Decomposition of *t*-Butyl Nitrite. *J. Am. Chem. Soc.*, 70:1516–19, 1948.
- [18] DaVisTM, Version 6.0.4. ©LaVision GmbH, Goettingen, Deutschland.
- [19] W. Demtröder. *Laserspektroskopie. Grundlagen und Techniken, 4. Auflage*. Springer-Verlag, Berlin, 2000.
- [20] M. Deutsch. Abel Inversion with a simple analytic representation for experimental data. *Appl. Phys. Lett.*, 42:237–239, 1983.
- [21] M. P. Docker, A. Ticktin, U. Brühlmann, and J. R. Huber. Vector Correlations from Doppler-broadened Lineshapes. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. II*, 85:1169–83, 1989.
- [22] V. Dribinski, A. Ossadtchi, V. A. Mandelshtam, and H. Reisler. Reconstruction of Abel-transformable images: The Gaussian basis-set expansion Abel-transform method. *Rev. Sci. Instrum.*, 73:2634–42, 2002.

- [23] C. Drucker and T. Flade. Das Molekulargewicht des Nitrosobenzols in fester Lösung. *Z. Wiss. Photogr., Photophys. Photochem.*, 29:29–42, 1930.
- [24] C. S. Effenhauser, P. Felder, and J. R. Huber. Photodissociation of Alkyl Nitrites in a Molecular Beam. Primary and Secondary Reactions. *J. Phys. Chem.*, 94:296–02, 1990.
- [25] J. M. Engert, A. Slenczka, U. Kensy, and B. Dick. Visible and near UV absorption spectrum of nitrosobenzene isolated in solid argon: Maximum entropy analysis, homogeneous line width of S₂, and semiempirical electronic structure calculations. *J. Phys. Chem.*, 100:11883–92, 1996.
- [26] A. T. J. B. Eppink and D. H. Parker. Velocity map imaging of ions and electrons using electrostatic lenses: Application in photoelectron and photo-fragment ion imaging of molecular oxygen. *Rev. Sci. Instrum.*, 68:3477–84, 1997.
- [27] P. Felder, T. K. Ha, A. M. Dwivedi, and H. H. Günthard. cis and trans methyl nitrite: effusive molecular beam IR matrix spectra; thermodynamics and ab initio calculations of the cis-trans interconversion. *Spectrochimica Acta, Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 37:337–45, 1981.
- [28] H. Finke, H. Spiecker, and P. Andresen. The photodissociation of tert-butyl nitrite at 193 nm. *J. Chem. Phys.*, 110:4777–82, 1999.
- [29] G. D. Gillispie, A. U. Khan, A. C. Wahl, R. P. Hosteny, and M. Krauss. The electronic structure of nitrogen dioxide. I. Multiconfiguration self-consistent-field calculation of the low-lying electronic states. *J. Chem. Phys.*, 63:3425–44, 1975.
- [30] C. Greene and R. Zare. Determination of product population and alignment using laser-induced fluorescence. *J. Chem. Phys.*, 78:6741–53, 1983.
- [31] G. E. Hall and P. L. Houston. Vector Correlations in photodissociation dynamics. *Annu. Rev. Phys. Chem.*, 40:375–05, 1989.
- [32] Y. Hanyu and J. E. Boggs. Microwave Spectrum and Molecular Structure of Nitrosobenzene. *J. Chem. Phys.*, 43:3454–56, 1965.
- [33] Y. Hanyu, C. O. Britt, and J. E. Boggs. Microwave Spectrum of Nitrosobenzene in Excited Vibrational States. *J. Chem. Phys.*, 45:4725–28, 1966.

- [34] A. J. R. Heck and D. W. Chandler. Imaging techniques for the study of chemical reaction dynamics. *Annu. Rev. Phys. Chem.*, 46:335–72, 1995.
- [35] G. Herzberg. *Spectra of Diatomic Molecules*. Van Nostrand Reinhold Company, New York, 1950.
- [36] M. Hippler, F. A. H. Al-Janabi, and J. Pfab. Photodissociation of jet-cooled methyl and t-butyl nitrite near 380 nm. *Chem. Phys. Letters*, 192:173–78, 1992.
- [37] P. L. Houston. Vector Correlations in Photodissociation Dynamics. *J. Chem. Phys.*, 91:5388–97, 1987.
- [38] V. P. Hradil, T. Suzuki, S. A. Hewitt, P. L. Houston, and B. J. Whitaker. An investigation of the 355 nm photodissociation of NO₂ by state-resolved photofragment imaging. *J. Chem. Phys.*, 99:4455–63, 1993.
- [39] J. R. Huber and R. Schinke. Photodissociation Dynamics of Polyatomic Molecules. The Relationship between Potential Energy Surfaces and the Breaking of Molecular Bonds. *J. Phys. Chem.*, 97:3463–74, 1993.
- [40] G. S. Hurst and M. G. Payne. *Principles and Applications of Resonance Ionization Spectroscopy*. Hilger, Bristol, 1988.
- [41] Jian-Hua Huang, Guang-Jun Wang, Xi-Bin Gu, Ke-Li Han, and Guo-Hong He. Photodissociation of Nitrosobenzene (C₆H₅NO) at 266 nm. *J. Phys. Chem. A*, 104:10079–84, 2000.
- [42] R. Jost. The cooling of internal degrees of freedom of polyatomic molecules in supersonic free jets. In: *Low Temperature Molecular Spectroscopy ed. by R. Fausto*, pages 249–70, 1995.
- [43] R. Jost, J. Nygard, A. Pasinski, and A. Delon. The photodissociation threshold of NO₂: Precise determination of its energy and density of states. *J. Chem. Phys.*, 105:1287–90, 1996.
- [44] E. Kades, M. Rösslein, U. Brühlmann, and J. R. Huber. Photodissociation of Methyl Nitrite CH₃ONO, Butyl Nitrite (CH₃)₃CONO, and the Clusters [CH₃ONO]_n and [(CH₃)₃CONO]_n. *J. Phys. Chem.*, 97:989–96, 1993.

- [45] E. Kades, M. Rösslein, and J. R. Huber. From Monomers to Clusters. Photodissociation of tert-Butyl Nitrite $(\text{CH}_3)_3\text{CONO}$ and Homogeneous $[(\text{CH}_3)_3\text{CONO}]_n$ Clusters. *J. Phys. Chem.*, 98:13556–62, 1994.
- [46] R. Kübler, W. Lüttke, and S. Weckherlin. Infrarotspektroskopische Untersuchungen an isotopen Stickstoffverbindungen. 1. Mitteilung: Die Lokalisierung der Valenzfrequenz der N=N-Doppelbindung. *Z. Elektrochem.*, 64:650–61, 1960.
- [47] A. Keßler. Spektroskopie photoreaktiver Moleküle im Überschall-Düsenstrahl: Thioindigo und Nitrosobenzol. Dissertation, Universität Regensburg. 1998.
- [48] A. Keßler, U. Kensy, and B. Dick. NO product yield excitation spectrum of the $S_0 \rightarrow S_2$ transition of nitrosobenzene in a supersonic jet. *Chem. Phys. Letters*, 289:516–20, 1998.
- [49] A. Keßler, A. Slenczka, R. Seiler, and B. Dick. The UV-photodissociation of jet-cooled nitrosobenzene studied by fluorescence excitation spectroscopy of the NO fragment. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 3:2819–30, 2001.
- [50] G. R. Kumar, P. Gross, C. P. Safvan, F. A. Rajgara, and D. Mathur. Molecular pendular states in intense laser fields. *Phys. Rev. A*, 53:3098–02, 1996.
- [51] G. R. Kumar, P. Gross, C. P. Safvan, F. A. Rajgara, and D. Mathur. Pendular motion of linear CS_2 in intense laser fields. *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, 29:L95–L103, 1996.
- [52] C. Larrieu, A. Dargelos, and M. Chaillet. Theoretical study of nitrous acid electronic spectrum and photofragmentation. *Chem. Phys. Letters*, 91:465–72, 1982.
- [53] J. J. Larsen, K. Hald, N. Bjerre, H. Stapelfeldt, and T. Seideman. Three Dimensional Alignment of Molecules Using Elliptically Polarized Laser Fields. *Phys. Rev. Lett.*, 85:2470–73, 2000.
- [54] R. Lavi, D. Schwartz-Lavi, I. Bar, and S. Rosenwaks. Directional Properties in Photodissociation: A Probe for the Symmetry and Geometry of Exci-

- ted States of Dimethylnitrosamine and *tert*-Butyl Nitrite. *J. Phys. Chem.*, 91:5398–02, 1987.
- [55] LIFBASE, Version 1.6. J. Luque and D. R. Crosley, SRI International.
- [56] W. Lüttke. Schwingungsspektrum und Struktur von Bis-Nitrosomethan und Bis-Nitrosobenzol. *Angew. Chem.*, 68:417–26, 1956.
- [57] G. R. McMillan. Photolysis of Alkyl Nitrites. I. *tert*-Butyl Nitrite. *J. Am. Chem. Soc.*, 84:4007–11, 1962.
- [58] J. M. Mestdagh, M. Berdah, I. Dimicoli, M. Mons, P. Meynadier, P. d'Oliveira, F. Piuze, J. P. Visticot, C. Jouvet, C. Lardeux-Dedonder, S. Martrenchard-Barra, B. Soep, and D. Solgadi. Observation of an indirect pathway in the femtosecond study of alkyl nitrite photodissociation in the S_1 state. *J. Chem. Phys.*, 103:1013–23, 1995.
- [59] D. Miller. Free jet sources. *In: Atomic and molecular beam methods ed. by G. Scoles*, 1:14–53, 1988.
- [60] M. Mons and I. Dimicoli. State selective kinetic distribution of photofragments. *Chem. Phys. Letters*, 131:298–02, 1986.
- [61] M. Mons and I. Dimicoli. Photodissociation of NO_2 . Internal Energy distribution and anisotropies in the fragments. *Chem. Phys.*, 130:307–24, 1989.
- [62] K. Nakamoto and R. E. Rundle. Spectroscopic Study of the Monomer and the Dimer in Nitrosobenzene Derivatives. *J. Am. Chem. Soc.*, 78:1113–18, 1956.
- [63] V. K. Nestorov and J. I. Cline. Detection of ended NO recoil in the 355 nm NO_2 photodissociation mechanism. *J. Chem. Phys.*, 111:5287–90, 1999.
- [64] S. Niles and C. A. Wight. Photofragment spectroscopy of nitrosobenzene. *Chem. Phys. Letters*, 154:458–61, 1989.
- [65] F. D. Nunes, J. Santos, and M. E. Manso. Recursive algorithm for fast evaluation of the Abel inversion integral in broadband reflectometry. *Rev. Sci. Instrum.*, 70:1047–50, 1999.

- [66] T. J. Obernhuber, U. Kensy, and B. Dick. Velocity-map ion-imaging of the NO fragment from the UV-photodissociation of nitrosobenzene. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 5:2799–06, 2003.
- [67] OriginTM, Version 6.1. ©Microcal Software Inc. Northhamton, USA.
- [68] J. Park, I. V. Dyakov, A. M. Mebel, and M. C. Lin. Experimental and Theoretical Studies of the Unimolecular Decomposition of Nitrosobenzene: High Pressure Rate Constants and the C-N Bond Strength. *J. Phys. Chem. A*, 101:6043–47, 1997.
- [69] D. H. Parker. Laser Photochemistry of Molecular Oxygen. *Acc. Chem. Res.*, 33:563–71, 2000.
- [70] G. Pretzler, H. Jäger, T. Neger, H. Phillip, and J. Woisetschlager. Comparison of Different Methods of Abel Inversion Using Computer Simulated and Experimental Side-On Data. *Z. Naturforsch.*, 47a:955–70, 1992.
- [71] R. Seiler. Optische Doppelresonanz-Spektroskopie in Überschall-Düsenstrahlen: 1,6-Methano[10]annulen und Nitrosobenzol. Dissertation, Universität Regensburg.
- [72] R. Seiler and B. Dick. Alignment and velocity distribution of the NO fragments from the UV photodissociation of jet-cooled nitrosobenzene studied by LIF and Doppler profile measurements. *Chem. Phys.*, 288:43–50, 2003.
- [73] D. C. Robie, M. Hunter, J. L. Bates, and H. Reisler. Product state distributions in the photodissociation of expansion-cooled NO₂ near the NO(X²Π) v=1 threshold. *Chem. Phys. Letters*, 193:413–22, 1992.
- [74] R. Schinke. *Photodissociation Dynamics*. Cambridge University Press, Cambridge, 1993.
- [75] D. Schwartz-Lavi, I. Bar, and S. Rosenwaks. Rotational Alignment and Non-Statistical Λ Doublet Population in NO Following (CH₃)₃CONO Photodissociation. *Chem. Phys. Letters*, 128:123–26, 1986.
- [76] D. Schwartz-Lavi and S. Rosenwaks. Scalar and vectorial properties in the photodissociation of tert-butyl nitrite from the S₁ and S₂ states. *J. Chem. Phys.*, 88:6922–30, 1988.

- [77] SimIonTM, Version 6.0. ©Ion Source Software, Idaho Falls, USA.
- [78] J. Solomon. Photodissociation as Studied by Photolysis Mapping. *J. Chem. Phys.*, 47:889–95, 1967.
- [79] A. G. Suits and R. E. Continetti. *Imaging in Chemical Dynamics, ACS Symposium Series 770*. American Chemical Society, 2001.
- [80] T. Suzuki, V. P. Hradil, S. A. Hewitt, P. L. Houston, and B. J. Whitaker. Two-dimensional imaging of state-selected photofragments: the 355 nm photolysis of NO₂. *Chem. Phys. Letters*, 187:257–62, 1991.
- [81] K. Tabei and S. Nagakura. Near and Vacuum Ultraviolet Absorption Spectra and Electronic Structures of Nitrosobenzene and Its Derivatives. *Bull. Chem. Soc. Japan*, 38:965–71, 1965.
- [82] P. Tarte. Rotational Isomerism as a General Property of Alkyl Nitrites. *J. Chem. Phys.*, 20:1570–75, 1952.
- [83] H. W. Thompson and F. S. Dainton. The Photochemistry of Alkyl Nitrites. III. *Faraday Soc. Trans.*, 33:1546–55, 1937.
- [84] R. Vasudev, R. N. Zare, and R. N. Dixon. State-selected photodissociation dynamics: Complete characterization of the OH fragment ejected by the HONO \tilde{A} state. *J. Chem. Phys.*, 80:4863–78, 1984.
- [85] J. Wei, A. Kuczmann, J. Riedel, F. Renth, and F. Temps. Photofragment velocity map imaging of H atom elimination in the first excited state of pyrrole. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 5:315–20, 2003.
- [86] B. J. Whitaker. Image Reconstruction: The Abel Transform. In: *Imaging in Chemical Dynamics ed. by A. G. Suits and R. E. Continetti*, pages 68–86, 2001.
- [87] E. P. Wigner and E. E. Witmer. Über die Struktur der zweiatomigen Molekelspektren nach der Quantenmechanik. *Z. Phys.*, 51:859–86, 1928.
- [88] E. Wrede, S. Laubach, S. Schulenburg, A. Brown, E. R. Wouters, A. J. Orr-Ewing, and M. N. R. Ashfold. Continuum state spectroscopy: A high resolution ion imaging study of IBr photolysis in the wavelength range 440–685 nm. *J. Chem. Phys.*, 114:2629–46, 2001.

-
- [89] Ya-Min Li, Ju-Long Sun, Ke-Li Han, and Guo-Zhong He. Internal-state distribution and polarization in nascent NO $X^2\Pi$ from the photodissociation of C_6H_5NO . *Chem. Phys. Letters*, 338:297–392, 2001.
- [90] R. N. Zare. Photoejection Dynamics [1]. *Mol. Photochem.*, 4:1–37, 1972.
- [91] R. N. Zare. *Angular Momentum. Understanding Spatial Aspects in Chemistry and Physics*. John Wiley and Sons, Inc, 1988.
- [92] R. N. Zare and D. R. Herschbach. Doppler Line Shape of Atomic Fluorescence Excited by Molecular Photodissociation. *Proc. IEEE*, 51:173–82, 1963.